Numéro d'Ordre :
A. O. 7605

# THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

(AIX-MARSEILLE I)

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**J. BERNARDINI**

Attaché de Recherches au C.N.R.S.

---

# HÉTÉRODIFFUSION D'ÉLÉMENTS DE TRANSITION TRÈS PEU SOLUBLES DANS LE CUIVRE ET L'ARGENT

SOUTENUE LE 17 NOVEMBRE 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. R. KERN — Président

P. LACOMBE
Y. ADDA
J. CABANÉ
— Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

# UNIVERSITE DE PROVENCE

## U . E . R . SCIENTIFIQUES

---

**Président :** F. BOREL

**Secrétaire Général :** C. MOYNAULT

---

**Professeurs :**

| | | |
|---|---|---|
| MM | J. VALENSI | Mécanique expérimentale des fluides |
| | P. ROUARD | Physique générale |
| | P. DESNUELLE | Chimie biologique |
| | M. MERIGOUX | Physique industrielle |
| | C. FEHRENBACH | Astronomie |
| | A. FAVRE | Mécanique de l'atmosphère et météorologie |
| | A. GUILLEMONAT | Chimie industrielle |
| | G. CARPENI | Chimie |
| | Y. DOUCET | Physique |
| | J.M. SOURIAU | Méthodes mathématiques de la physique |
| | J. METZGER | Chimie |
| | L. FOURES | Mathématiques |
| | D. MALE Physique | Physique |
| | G. BODIOU | Mathématiques appliquées |
| | M. NAUDET | Chimie des corps gras |
| | P. BOUSQUET | Physique |
| | P. PESTEIL | Physique |
| | P. CASAL | Mécanique rationnelle et appliquée |
| | G. GOUVERNET | Géologie appliquée |
| | A. VISCONTI | Physique théorique |
| | A. BLANCHARD | Mathématiques générales |
| | M. DUSSARDIER | Physiologie animale |
| | P. QUEZEL | Botanique |
| | E. CRAUSSE | Physique ( Avignon ) |
| | A. JULG | Chimie théorique |
| Mme | S. TAXY | Géologie historique |
| MM | F. TESSIER | Géologie générale |
| Mme | M.L. FURNESTIN | Biologie animale |
| MM | M. BERTRAND | Chimie |
| | J. TROMPETTE | Physique |

| | | |
|---|---|---|
| | M. LAFFITTE | Chimie |
| | R. FRAISSE | Mathématiques |
| Mme | C. BLANCHARD | Mathématiques |
| MM | R. NEGRE | Biologie végétale |
| | R. COULON | Physique |
| | R. KERN | Minéralogie |
| | L. SIDERIADES | Physique |
| | J.M. SURZUR | Chimie organique |
| | H. CHANTREL | Physique de l'espace |
| | J. SOUGY | Géologie |
| | J. HERVE | Electronique |
| | H. BODOT | Chimie |
| | J. CHOUTEAU | Physiologie animale |
| | R. PHILIP | Physique |
| | L. CAPELLA | Minéralogie |
| | P. BILLARD | Mathématiques |
| | M. BONNEAU | Mathématiques |
| | J.C. TRAYNARD | Chimie industrielle |
| Mlle | C. CLARION | Mécanique des fluides |
| | A. PONS | Botanique |
| | A. GIRARDIE | Zoologie |
| | J.C. MAIRE | Chimie |
| | M. SIMON | Physiologie animale |
| | J. MANDELBROJT | Physique |
| | J.P. DAVID | Physique |
| | M. BIZOUARD | Physique |

**Professeurs sans chaire :**

| | | |
|---|---|---|
| MM | R. AMAR | Zoologie |
| | L. DEVEZE | Biologie marine |
| | F. BOREL | Techniques mathématiques de la physique |
| Mlle | R. CHANDEBOIS | Biologie animale |
| MM | H. GUENOCHE | Mathématiques appliquées |
| Mme | F. PECAUT | Mathématiques ( Avignon ) |
| MM | J. HENNEQUIN | Electronique |
| Mlle | S. GUEIRARD | Pétrographie |
| MM | C. FEUGEAS | Chimie |
| | J. CABANE | Chimie |
| | G. RASIGNI | Physique |
| | S. COMBET | Chimie |
| | R. GARRON | Physique expérimentale |
| | M. CADILHAC | Physique |

| | | |
|---|---|---|
| | B. WAEGELL | Chimie |
| | G. MARCHISWMOUREN | Chimie biologique |
| | F. HALBWACHS | Physique ( Avignon ) |
| | R. PETIT | Physique |
| | M. HUGON | Psycho-physiologie |
| Mlle | M. PICHENOT | Biologie végétale |
| | M. GILLET | Physique |
| | J.P. ROGGERO | Chimie (Avignon ) |
| | L. SARDA | Biochimie |
| | C. ROMAN | Physiologie animale |
| | A. GILLET | Mathématiques |
| | S. MARTINUZZI | Physique |

**Maitres de Conférences :**

| | | |
|---|---|---|
| | H. PATIN | Chimie |
| | J. CRESP | Biologie animale |
| | M. BENARROCHE | Physique |
| | H. TACHOIRE | Chimie |
| | E. VINCENT | Chimie |
| | L. VICENTE | Biologie animale |
| | J. MANUCEAU | Mathématiques |
| | R. GUERMEUR | Physique |
| | M. DELAAGE | Biochimie |
| Mlle | CATZIGRAS | Géologie |
| Mme | M. SIRUGUE | Physique |
| | H. MERDY | Physique |
| | L. PUJOL | Chimie |
| | A. LAVAGNE | Biologie végétale |
| | J. GIUDICELLI | Biologie animale |
| | M. FOUGEREAU | Biochimie |
| | G. NOAT | Physiologie végétale |
| | R. BOUDET | Mathématiques |
| | R. STREIFF | Chimie |
| | J.P. BELAICH | Microbiologie |
| | P. NEVILLE | Biologie végétale |
| | J.P. SOUBLIN | Mathématiques |
| Mme | DELACHE | Mathématiques |

| | |
|---|---|
| G. FARDOUX | Chargé d'enseignement - Mathématiques |
| B. MORIN | Chargé d'enseignement - Mathématiques |
| B. BALLET | Chargé d'enseignement - Mathématiques ( Avignon ) |

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547020_0026

*Ce travail a été effectué au laboratoire de Métallurgie de l' Université de Provence. Nous assurons de notre profonde reconnaissance Monsieur le professeur J. CABANE, qui nous a accueillis dans son laboratoire et guidé dans nos recherches.*

*Nous exprimons notre respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur R. KERN, qui nous a fait l'honneur de bien vouloir présider notre jury de Thèse.*

*Nous remercions Monsieur le Professeur P. LACOMBE et Monsieur Y. ADDA, pour l'intérêt qu'ils ont accordé à cette étude et pour avoir accepté de faire partie de notre jury.*

# INTRODUCTION

Les phénomènes de diffusion, et plus particulièrement d'hétérodiffusion, jouent un rôle important dans la plupart des réactions à l'état solide (précipitation, fluage, solidification, oxydation ... ). On les a donc beaucoup étudiés, surtout depuis l'utilisation des radiotraceurs : ceux-ci ont en effet permis de développer plus spécialement les travaux d'autodiffusion et d'hétérodiffusion à dilution infinie.

Cependant, même dans les métaux ayant donné lieu aux plus grand nombre de recherches (cuivre, argent, aluminium, fer, nickel ...) on trouve peu d'études relatives à l'hétérodiffusion d'éléments très peu solubles. Les quelques données existantes sont d'ailleurs très dispersées et conduisent à des paramètres de diffusion ($D_o$, terme de fréquence et Q, énergie d'activation) nettement différents de ceux que l'on observe en autodiffusion ( ou pour l'hétérodiffusion d'éléments très solubles). Pour les systèmes argent-cobalt et aluminium-cobalt par exemple, certains auteurs obtiennent des paramètres d'hétérodiffusion très faibles[ 1 ] , [ 3 ] , d'autres, au contraire, des paramètres très élevés [ 2 ] , [ 4 ] . On a souvent interprété ces résultats en attribuant des propriétés particulières aux solutés peu solubles.

On peut cependant s'étonner du manque de données relatives à ce type de système. La connaissance des coefficients de diffusion d'éléments peu solubles est en effet souvent nécessaire au métallurgiste qui explique de nombreuses propriétés des métaux et alliages (recristallisation, déformation plastique ...) par la présence d'impuretés peu solubles souvent appelées "impuretés actives".

Nous nous sommes donc proposé de déterminer, dans les meilleures conditions et pour le domaine de température le plus étendu possible, les paramètres et les mécanismes de diffusion des solutés très peu solubles. Différentes raisons pratiques et théoriques nous ont guidés dans le choix des systèmes à étudier.

● Pour les solvants on peut citer:

► la possibilité d'utiliser des métaux relativement purs;

► les températures de fusion peu élevées, ce qui permet la fabrication aisée d'échantillons monocristallins ;

► la connaissance théorique et expérimentale des mécanismes et des paramètres d'autodiffusion en volume.

● Pour les solutés, nous avons dû nous limiter aux éléments possédant des radiotraceurs de période convenable.

Pour mener à bien ce travail, nous avons d'abord étudié l'autodiffusion en volume de l'argent 110. Ces expériences ont en quelque sorte joué le rôle d'étalon pour notre technique de découpage des cristaux et pour nos échantillons (état cristallin, taux de dislocations) : les paramètres d'autodiffusion en volume de ce métal sont en effet relativement bien connus.

Nous avons ensuite mis au point des conditions expérimentales permettant l'obtention de coefficients d'hétérodiffusion sur un large domaine de température en tenant compte de la nature des solutés ( éléments peu solubles et facilement oxydables). A ce propos, nous avons été amenés à faire une étude critique des résultats existants, tout en vérifiant nos hypothèses par une étude préliminaire sur le système argent-fer. La technique expérimentale que nous avons choisie nous a permis de déterminer,en plus des coefficients de diffusion, la solubilité du fer et du cobalt dans l'argent et celle du ruthénium dans le cuivre.

Pour expliquer l'allure des différents diagrammes d'Arrhénius log D = f(1/T), nous avons étudié le rôle des dislocations sur la diffusion des solutés en relation avec leur solubilité. Pour cela, après avoir mis en évidence l'influence du réseau de dislocations sur les courbes de pénétration, nous avons déterminé les coefficients de diffusion le long des défauts linéaires.

Avant de présenter les résultats obtenus, nous rappellerons dans le *CHAPITRE I* quelques notions théoriques relatives à l'hétérodiffusion dans les métaux.

Au *CHAPITRE II* nous détaillerons les conditions expérimentales que nous avons choisies pour mener à bien notre étude.

Dans le *CHAPITRE III* nous exposerons les résultats relatifs à la diffusion en volume et à la solubilité.

La diffusion le long des dislocations fera l'objet du *CHAPITRE IV* .

*CHAPITRE PREMIER*

# RAPPELS THEORIQUES

*Nous rappellerons dans ce chapitre quelques notions théoriques qui permettent d'interpréter actuellement les phénomènes de diffusion à dilution infinie dans les métaux monocristallins.*

# I - DEFINITIONS ET LOIS DE FICK

On appelle diffusion dans un solide le phénomène thermiquement activé qui correspond au déplacement macroscopique des atomes du système . L'évolution de la distribution d'un soluté à l'intérieur d'un échantillon est déterminée par les équations de FICK.

## I-1 PREMIERE LOI DE FICK

Lorsque la diffusion d'un soluté s'effectue dans un cristal où la fréquence de saut des atomes est isotrope et uniforme, la première loi de FICK s'écrit :

$$J = - D \frac{\partial c}{\partial x} \qquad \langle I\text{-}1 \rangle$$

Cette équation exprime que le flux de matière J (nombre d'atomes traversant une surface unité par unité de temps) est proportionnel au gradient de concentration $\partial c/\partial x$. D s'exprime en $cm^2.s^{-1}$ : c'est le coefficient de diffusion.

Le coefficient D est fonction de la concentration de l'élément diffusant sauf si l'on a une solution idéale (ce qui est réalisé dans les études d'autodiffusion d'un traceur $A^*$ dans un cristal A) ou une solution diluée (ce qui peut être obtenu en étudiant l'hétérodiffusion d'un traceur $B^*$ à dilution infinie dans un solvant A). Le coefficient d'hétérodiffusion à dilution infinie ne sera cependant indépendant de la concentration que si la nature de la solution solide implique un mécanisme de diffusion relativement simple et unique (mécanisme lacunaire par exemple).

## I-2 DEUXIEME LOI DE FICK

Elle concerne la conservation du soluté et s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \qquad \langle I\text{-}2 \rangle$$

ou

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad \langle I\text{-}3 \rangle$$

si D est indépendant de x.

A l'aide de solutions de l'équation <I-3> on pourra interpréter les courbes de pénétration d'un radiotraceur et calculer un coefficient d'autodiffusion dans le cas de la diffusion d'un radioélément $A^*$ dans un solide A, ou un coéfficient d'hétérodiffusion à dilution infinie pour la diffusion d'un traceur $B^*$dans un cristal A.

## II - ASPECT ATOMIQUE DE LA DIFFUSION EN VOLUME

La diffusion en volume d'un élément B dans un solvant A correspond à la migration des atomes B dans le réseau cristallin de la matrice A. On l'étudie en général sur des échantillons monocristallins. Dans les métaux à structure cubique, si l'on assimile le phénomène de diffusion à un mouvement aléatoire, le coefficient de diffusion peut être exprimé par :

$$D = a^2 \cdot \Gamma_s \qquad \langle I\text{-}4 \rangle$$

où a représente le paramètre du réseau cristallin,

$\Gamma_s$ la fréquence de saut d'un atome dans un site proche voisin. Dans le cas d'un mécanisme lacunaire, $\Gamma_s$ est égal au produit de la probabilité de présence d'une lacune P(□) par la fréquence moyenne W à laquelle l'atome peut migrer vers ce défaut.

### II-1 CORRELATION ENTRE LES SAUTS ATOMIQUES

On dit qu'un mouvement est parfaitement aléatoire si les deux hypothèses suivantes sont vérifiées simultanément :

- le mouvement de chaque particule est indépendant du mouvement de toutes les autres particules,

- les sauts successifs d'une même particule sont indépendants les uns des autres.

Lorsqu'on étudie la diffusion d'un élément à l'aide de faibles quantités de traceur on peut penser que la première hypothèse est vérifiée; en revanche, la seconde ne l'est pas lorsque l'autodiffusion ou l'hétérodiffusion s'effectue par un mécanisme lacunaire. Les sauts successifs ne sont alors pas indépendants les uns des autres : on dit qu'il y a corrélation et l'on montre que :

$$D = a^2 . f . \Gamma_s \qquad \langle I\text{-}5 \rangle$$

f est le facteur de corrélation. Pour l'autodiffusion dans des structures isotropes, f est une caractéristique, purement géométrique, du mécanisme de diffusion : pour les métaux c.f.c. il est égal à 0,78. En hétérodiffusion le facteur de corrélation $f_B$ est fonction des fréquences de saut de la lacune au voisinage de l'impureté B.

Les fréquences $W_i$ schématisées sur la FIGURE 1 correspondent aux quatre types de saut que l'on peut envisager pour une lacune en position de proche voisin d'un atome étranger dans une structure c.f.c.

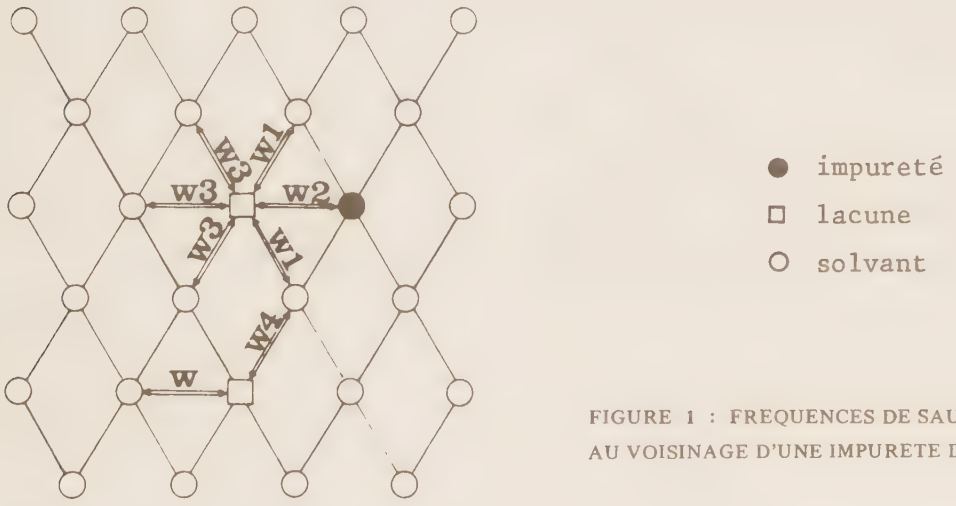



FIGURE 1 : FREQUENCES DE SAUTS D'UNE LACUNE AU VOISINAGE D'UNE IMPURETE DANS LA STRUCTURE C.F.C.

$W_2$ correspond à une fréquence d'échange, $W_3$ une fréquence qui dissocie le complexe lacune-atome étranger, $W_1$ une fréquence non dissociative et $W_4$ une fréquence réassociative. Ces fréquences sont différentes de W, fréquence de saut de la lacune dans le métal pur.

LE CLAIRE et LIDIARD [ 5 ] ont montré que pour l'hétérodiffusion d'un soluté B le facteur de corrélation $f_B$ peut être représenté par :

$$f_B = \frac{W_1 + 7(W_3/2)}{W_1 + W_2 + 7(W_3/2)} \qquad <1-6>$$

si l'attraction lacune-impureté n'est pas très forte, c'est à dire si la paire lacune-impureté a une probabilité non nulle d'être dissociée. MANNING [ 6 ], [ 7 ], a amélioré l'expression <1-6> en remplaçant la fréquence de dissociation $7W_3/2$ par une fréquence effective $7FW_3/2$ pour tenir compte du fait qu'une lacune qui a effectué un saut dissociatif $W_3$ a une probabilité F de ne pas se réassocier à l'atome étranger.

## II-2 VARIATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION AVEC LA TEMPERATURE

Dans un réseau cristallin, les atomes vibrent autour de leur position moyenne à la fréquence $\nu_o$. Si la diffusion s'effectue par un mécanisme lacunaire et si on considère le modèle de la barrière de potentiel [ 8 ], [ 9 ], un atome ne sautera dans une lacune proche voisine que s'il possède un excès d'enthalpie libre suffisant. Cet excès d'enthalpie libre $G_m$, différence entre l'enthalpie libre d'un atome en position stable et celle d'un atome en position de col, correspond à l'enthalpie libre de migration. La fréquence de saut dans une direction donnée est donc égale à :

$$\Gamma_s = W \cdot P(\square) = \nu_o \cdot P(G_m) \cdot P(\square) \qquad <1-7>$$

$P(G_m)$, représentant la probabilité pour qu'un atome ait l'excès d'enthalpie libre nécessaire à sa migration, est donné par une loi de Bolzmann

$$P(G_m) = \exp(-G_m/RT) = \exp(S_m/R) \cdot \exp(-H_m/RT) \qquad <1-8>$$

$H_m$ et $S_m$ sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de migration de l'atome qui diffuse.

$P(\square)$, probabilité de présence d'une lacune en un site, est aussi donné par une loi de Bolzmann :

$$P(\square) = \exp(-G_f/RT) = \exp(S_f/R) \cdot \exp(-H_f/RT) \qquad <1-9>$$

$G_f$ est l'enthalpie libre de formation d'une lacune en ce site,
$H_f$ et $S_f$ sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation d'une lacune.

En reportant les expressions <I-9> et <I-8> dans la relation <I-7> on obtient :

$$\Gamma_s = \nu_o \cdot \exp\left(\frac{S_f + S_m}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H_f + H_m}{RT}\right) \qquad <I-10>$$

La variation du coefficient avec la température peut donc être représentée par une loi du type d'Arrhenius :

$$D = D_o \cdot \exp(-Q/RT) \qquad <I-11>$$

Q est l'énergie d'activation exprimée en cal/at.g ,
R la constante des gaz parfaits
$D_o$ le facteur de fréquence exprimé en $cm^2.s^{-1}$.

## II-3 DETERMINATION THEORIQUE DES GRANDEURS INTERVENANT EN DIFFUSION [10]

### II-3.1 Autodiffusion en volume

Le coefficient d'autodiffusion en volume d'un traceur $A^*$ dans un solvant A peut être exprimé par :

$$D = f.\nu_o.a^2.\exp\left(\frac{S_f + S_m}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H_f + H_m}{RT}\right) \qquad <I-12>$$

Les études d'autodiffusion dans les métaux c.f.c. permettent d'atteindre expérimentalement le facteur de fréquence :

$$D_o = f.\nu_o.a^2.\exp\left(\frac{S_f + S_m}{R}\right) \qquad <I-13>$$

et l'énergie d'activation :

$$Q = -\frac{\partial \ln D}{\partial(1/RT)} = H_f + H_m \qquad <I-14>$$

Les termes correspondant à la formation d'une lacune dans le métal pur ($H_f$ et $S_f$) ont pû être calculés en tenant compte des modifications provoquées dans le réseau par la présence de ce défaut (variation du volume du cristal, redistribution des électrons, relaxation élastique du réseau autour du défaut). Dans ces calculs, on utilise un potentiel d'interactions atomiques de type Born-Mayer pour les métaux nobles, et on tient compte des phénomènes de relaxation en minimisant

l'énergie totale du cristal [11], [12]. Pour obtenir les termes relatifs à la migration de la lacune ($H_m$, $S_m$), on calcule la barrière de potentiel pour un saut dans un cristal où le réseau est supposé rigide ; on détermine ensuite les énergies de relaxation du réseau pour la position stable et la position de col du défaut.

La somme des valeurs théoriques de $H_f$ et $H_m$ déterminées pour les lacunes est en bon accord avec l'énergie d'autodiffusion trouvée expérimentalement dans les métaux nobles. En revanche, il est difficile de comparer les valeurs théoriques et expérimentales de $D_o$ : en effet, d'une part le facteur de fréquence n'est pas obtenu expérimentalement avec une très bonne précision, d'autre part, la présence du terme exponentiel rend les valeurs théoriques très sensibles à toute erreur commise sur l'évaluation des entropies.

ZENER [13] a proposé une relation qui permet de calculer $D_o$ si l'on connait l'énergie d'activation Q. Pour un mécanisme lacunaire, dans les métaux c.f.c., la relation de ZENER s'écrit :

$$D_o = a^2 . \nu_o . \exp\left( \frac{\theta . \lambda . Q}{R . T_F} \right) \qquad \langle I\text{-}15 \rangle$$

$T_F$ est la température de fusion du métal,

$\lambda$ une constante caractéristique de la structure et du mécanisme ($\lambda$=0,55 pour un mécanisme lacunaire dans les c.f.c.)

$\theta$ un paramètre défini par :

$$\theta = \frac{\partial(\mu/\mu_o)}{\partial(T/T_F)}$$

où $\mu$ est le module de cisaillement.

La relation empirique <I-15> est en général vérifiée ; elle permet de situer l'ordre de grandeur des termes de fréquence entre 0,1 et 10 $cm^2 . s^{-1}$ pour un mécanisme lacunaire.

### II - 3.2 Hétérodiffusion en volume

Pour un mécanisme lacunaire, le coefficient d'hétérodiffusion d'un soluté B peut être exprimé par :

$$D_B = f_B . a^2 . \nu_B . \exp\left( \frac{S_{fB} + S_{m2}}{R} \right) . \exp\left( - \frac{H_{fB} + H_{m2}}{R . T} \right) \qquad \langle I\text{-}16 \rangle$$

Puisque le facteur de corrélation est fonction de la température, <I-6>, l'énergie d'activation d'hétérodiffusion est donnée par :

$$Q_B = - R \frac{\partial \ln D_B}{\partial (1/T)} = H_{fB} + H_{m2} - R \frac{\partial \ln f_B}{\partial (1/T)}$$

La différence d'énergie d'activation entre le soluté et le solvant est donc :

$$\Delta Q = (H_{fB} - H_f) + (H_{m2} - H_m) - R \frac{\partial \ln f_B}{\partial (1/T)}$$

soit :

<I-17>
$$\Delta Q = \Delta H_f + \Delta H_{m2} - C$$

Différentes approches qualitatives ont été effectuées afin de relier l'énergie d'activation d'hétérodiffusion à la taille des impuretés. En fait, puisque l'on peut calculer l'effet de taille d'une impureté en fonction de sa structure électronique, il est préférable de calculer l'énergie d'activation d'hétérodiffusion à partir d'arguments électroniques. Plus précisément, différentes théories permettent de calculer seulement le terme $\Delta Q$ .

LAZARUS [14] a évalué $\Delta Q$ en négligeant le terme C ; il a utilisé comme potentiel d'interaction un potentiel de Coulomb avec un terme d'écran dû aux électrons de conduction :

$$V(r) = \frac{z}{r} \cdot \exp(- q \cdot r)$$

z est l'excès de charge du soluté par rapport au solvant,
q le paramètre d'écran lié à l'énergie de Fermi $E_F$ par :

$$q^2 = \frac{2^{\frac{5}{3}}}{\pi} \cdot \sqrt{E_F}$$

Dans un métal noble, $\Delta H_f$, qui représente l'énergie d'interaction lacune-soluté, est alors égal à $-V(R_o)$ si $R_o$ correspond à la distance entre proches voisins dans le solvant.

$\Delta H_{m2}$ est évalué à partir du changement du module de cisaillement dû à la variation d'enthalpie $\Delta H_f$. La méthode de LAZARUS conduit donc à :

$$\Delta Q = - \frac{z}{R_o} \cdot \exp(- qR_o) \left\{ 1 - \frac{1}{4}(q^2 R_o^2 - 5qR_o - 5) \right\}$$

LE CLAIRE [15] a repris cette étude en précisant le calcul de $\Delta H_f$ et en évaluant de manière différente $\Delta H_{m2}$. Pour cet auteur, si le soluté a une valence $z_B$

différente de la valeur $z_A$ de la matrice, il crée une perturbation identique à celle d'une charge ponctuelle z telle que :

<I-18>
$$z = z_B - z_A$$

En général, on affecte aux métaux de transition dissous dans les métaux nobles des valeurs de z négatives et égales à la différence entre le nombre d'électrons de valence * du soluté et du solvant. Le soluté crée donc en son voisinage un potentiel électrique V(r) ; la formation d'une lacune (assimilée à une charge $-z_A$) en position de proche voisine, demandera alors une énergie :

$$H_{fB} = H_f + \Delta H_f$$

avec :

$$\Delta H_f = - z_A \cdot V(R_o)$$

Pour évaluer $\Delta H_{m2}$, LE CLAIRE calcule le potentiel lorsque l'atome de soluté, sautant dans une lacune proche voisine, a atteint le milieu de son trajet : l'atome considéré interagit à ce moment là avec deux demi-lacunes de charges $-z_A/2$ placées de part et d'autre de lui, à la distance $11R_o/16$ (cf. *ANNEXE 1* ). $\Delta H_{m2}$ est alors donné par :

$$\Delta H_{m2} = - z_A \cdot V(11R_o/16) + z_A \cdot V(R_o)$$

Par un calcul du même type, LE CLAIRE évalue $\Delta H_{m1}$ et $\Delta H_{m3}$ (termes relatifs aux sauts définis par les fréquences $W_1$ et $W_3$ de la FIGURE 1 ). Ceci permet de connaître le facteur de corrélation $f_B$ (cf.<I-6>) ainsi que sa variation avec la température. Des solutions exactes de l'équation de Thomas-Fermi ont été obtenues pour des valeurs positives de z dans le cas d'un métal noble. Le potentiel électrostatique est de la forme :

<I-19>
$$V(r) = \beta \frac{z}{r} \exp(- q \cdot r)$$

$\beta$ est une constante qui dépend de z.

Les valeurs de $\Delta Q$ ainsi calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales lorsque le soluté et le solvant appartiennent à la même période du tableau de Mendéléiev.

Pour les élements situés à gauche du solvant dans le tableau périodique, z

---

* *le nombre d'électrons de valence est compté par rapport à la couche électronique sous-jacente complète .*

est négatif et aucune solution exacte de l'équation de Thomas-Fermi n'a été trouvée. LE CLAIRE utilise donc la solution relative aux "z positifs" et détermine $\beta$ au moyen des équations établies par ALFRED et MARCH [ 16 ]. La valeur de $\Delta Q$ ainsi calculée ne correspond pas du tout au $\Delta Q$ expérimental. Dans le cuivre, pour obtenir des résultats en accord avec ceux donnés par l'expérience, LE CLAIRE propose de prendre z =-0,75 pour Ni, z=-0,5 pour Co, z=-0,25 pour Fe au lieu de -1, -2 et -3. Il justifie ces valeurs par les propriétés magnétiques des alliages Cu-Ni, Cu-Co et Cu-Fe. On doit remarquer que ce type de calcul conduit à une valeur de $\Delta H_{m2}$ égale à 5 fois environ celle de $\Delta H_f$. Selon CORLESS et MARCH [ 17 ], [ 18 ], l'utilisation du modèle des deux "demi-lacunes" pour décrire la position de col a tendance à surestimer $\Delta H_{m2}$. Ces auteurs ont donc proposé de calculer ce terme en évaluant la différence d'énergie entre la position d'équilibre (dans laquelle l'atome de soluté occupe un site du réseau et a une lacune en position de proche voisin) et la position de col. Dans cette dernière, l'atome de soluté est à mi-chemin entre sa position initiale et la lacune ; il a alors quatre proches voisins qui sont au sommet d'un rectangle dont le plan est perpendiculaire à l'axe de diffusion . CORLESS et MARCH ont effectué le calcul pour la diffusion du zinc dans le cuivre ; ils ont obtenu des termes $\Delta H_f$ et $\Delta H_{m2}$ du même ordre de grandeur. En fait, même ce procédé doit être envisagé comme une approche simplifiée de la réalité : il garde en effet l'atome de soluté identique à lui même, qu'il soit en position de col ou en position stable, sans tenir compte d'une modification éventuelle de sa structure électronique pendant la migration.

Actuellement, le terme $\Delta H_{m2}$ est donc difficilement calculable. On ne peut évaluer que $\Delta H_f$, c'est à dire l'énergie d'interaction soluté-lacune, en utilisant un potentiel perturbateur plus ou moins élaboré. Lorsque ce potentiel électrique créé autour de l'impureté ne peut être traité en perturbation (ce qui est le cas pour les éléments de transition dans les métaux nobles) on peut par exemple utiliser un potentiel oscillant [ 19 ] qui a pour forme asymptotique [ 20 ] :

$$V(r) = \frac{\alpha}{4\pi K_F^2} \frac{\cos(2K_F r + \phi)}{r^3} \qquad \langle I-20 \rangle$$

avec :

$$\begin{cases} \alpha \sin\phi = \sum_{\ell\sigma} (-1)^{\ell} \cdot (2\ell+1) \cdot \sin^2 \delta_{\ell\sigma}(E_F) \\ \alpha \cos\phi = \sum_{\ell\sigma} (-1)^{\ell} \cdot (2\ell+1) \cdot \sin\delta_{\ell\sigma}(E_F) \cdot \cos\delta_{\ell\sigma}(E_F) \end{cases}$$

$\delta_{\ell\sigma}$ est le déphasage introduit par la perturbation dans la $\ell$ eme composante sphéri-

que d'un électron de conduction de spin $\sigma$ au niveau de Fermi $E_F$, $K_F$ est le vecteur d'onde au niveau de Fermi.

Le calcul de V(r) se ramène donc au calcul des déphasages $\delta_{\ell\sigma}$ dont dépendent $\alpha$ et $\phi$. Pour déterminer ces déphasages, on utilise la règle des sommes de FRIEDEL [21] qui, en toute rigueur, ne peut être appliquée que lorsque le solvant et le soluté appartiennent à la même période du tableau périodique. Dans le cas des métaux de transition, le calcul est effectué en utilisant le concept "d'état lié virtuel" [22], concept que l'on introduit lorsque le potentiel de l'impureté en solution n'est pas assez attractif pour créer des états liés. Si l'impureté possède un moment magnétique, les "états liés virtuels" de chaque direction de spin n'ont pas la même énergie moyenne. Ce découplage est d'autant plus probable que l'énergie de Fermi de la matrice est plus basse et que l'impureté est plus proche du milieu de la série de transition. Le calcul des déphasages $\delta_{\ell\sigma}(E_F)$ ne peut être effectué que si l'on connait le mode de remplissage de l'état lié virtuel c'est à dire le nombre "d'électrons magnétiques" par atome de soluté .

### II - 3.3 Variation des paramètres de formation et de migration des lacunes avec la température

D'après l'équation <I-11>, si l'on porte le logarithme du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température absolue on doit obtenir une droite dans la mesure où $D_o$ et Q sont indépendants de la température.

Pour une étude d'autodiffusion dans un métal c.f.c. il faut donc en toute rigueur que les paramètres de formation $H_f$ et $S_f$ et les paramètres de migration $H_m$ et $S_m$ soient indépendants de la température.

Comme certains diagrammes d'Arrhénius obtenus expérimentalement ne pouvaient être représentés par une droite, différents auteurs ont envisagé d'attribuer ces écarts à la loi d'Arrhénius, à une variation des termes d'enthalpie et d'entropie avec la température.

Les termes entropiques et enthalpiques étant reliés par la relation thermodynamique :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

SEEGER et MEHRER [23], [24], ont proposé d'écrire les termes enthalpiques et entropiques sous la forme :

<I-21> $$H = H(T_o) + \varepsilon.R.(T-T_o)$$

<I-22>
$$S = S(T_o) + \varepsilon.R.\ln(T/T_o)$$

$T_o$ représente une température de référence,
$\varepsilon$ est tel que :

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_f + \varepsilon_m}{2}$$

$\varepsilon_f$ et $\varepsilon_m$ sont des coefficients qui correspondent aux variations des paramètres définissant la formation et la migration des lacunes. D'après ces auteurs, pour les métaux c.f.c. $\varepsilon$ serait inférieur à 0,5. Pour un intervalle de température de 400 °C l'énergie d'activation de diffusion Q varierait donc de 400 calories par at.g , ce qui est inférieur à la précision des mesures. Ce résultat est en bon accord avec les évaluations numériques de différents auteurs [ 25 ] , [ 26 ] et [ 27] . En particulier LEVINSON et Coll.[ 27 ] ont montré que pour le cuivre, l'argent et l'or, sur un domaine de température de 400 °C, le terme entropique varie de 0,2 calorie par at.g et par degré (soit 7%) et le terme enthalpique de 300 calories par at.g (soit 2%).

En conclusion, il semble donc que ces variations, inférieures à la précision des mesures ne soient pas la cause réelle des écarts à la loi d'Arrhénius observés dans certaines études de diffusion.

▶ *Remarque* : Dans les études d'hétérodiffusion, la variation du terme C avec la température peut être aussi une cause d'écart à la loi d'Arrhénius. D'après LE CLAIRE, cet écart, qui devrait se manifester par une courbure négative aux basses températures, est masqué par un effet inverse des dislocations qui jouent le rôle de court-circuit de diffusion .

## III - DIFFUSION DANS LES DISLOCATIONS [28]

Les bases théoriques des mécanismes de diffusion dans les dislocations sont assez incertaines. En effet, si on peut attribuer la diminution de l'énergie de formation d'une lacune au voisinage d'une dislocation à l'interaction élastique existant entre ces deux défauts, on ne peut expliquer pour l'instant une diminution de l'énergie de migration. Celle-ci doit cependant être elle aussi diminuée si l'on veut interpréter les résultats d'autodiffusion dans les dislocations à partir d'un mécanisme lacunaire comme le suggère BALLUFFI [29].

En fait très peu de travaux expérimentaux ont été effectués sur la diffusion dans les dislocations isolées, surtout en hétérodiffusion. En revanche, de nombreuses études d'autodiffusion ou d'hétérodiffusion mettent en évidence une accélération de la diffusion en volume, en général à des températures T telles que $T/T_F < 0,5$. Cet effet, plus marqué en hétérodiffusion, est d'autant plus important que la température diminue. On l'a intérprété en faisant jouer aux dislocations un rôle de court-circuit de diffusion.

Cet effet peut se manifester de deux façons :

● *LES COEFFICIENTS DE DIFFUSION SONT APPAREMMENT TROP ELEVES* :

Ils sont obtenus à partir de courbes de pénétration typiques d'une cinétique en volume si le temps de diffusion est suffisemment long : la courbe d'Arrhénius expérimentale $\log D = f(1/T)$ présente alors une courbure positive vers les basses températures.

Pour l'autodiffusion, cette anomalie peut être expliquée sur la base du modèle de HART [30]. En effet, d'après ce modèle, pour un temps de diffusion total t, un atome, au cours de son mouvement aléatoire, chemine pendant une fraction g du temps total t au voisinage des dislocations ; pendant le reste du temps, c'est à dire pendant la fraction (1-g), il diffuse dans un cristal "sain". Dans ces conditions on obtient un coefficient D tel que :

<I-23>
$$D = D_v \cdot (1-g) + D_d \; g \simeq D_v + D_d \cdot g$$

$D_v$ représente le coefficient d'autodiffusion en volume,

$D_d$ le coefficient d'autodiffusion dans les dislocations.

La fraction de temps g correspond à la proportion de sites du réseau influencés par les dislocations. On peut l'écrire :

$$g = S.\rho$$

si $\rho$ est la densité de dislocations
et S la section efficace d'une dislocation.

Le modèle de HART implique donc que la rencontre entre un atome de traceur et une dislocation est un phénomène purement aléatoire qui se produit avec une probabilité S. On doit noter que ce schéma où les dislocations sont supposées réparties au hasard est certainement éloigné de la réalité dans la mesure où les dislocations ont plutôt tendance à se regrouper sous forme d'amas ou de sous-joints. La relation <I-23> n'est applicable que si la profondeur moyenne de pénétration $\sqrt{D_v t}$ est grande devant la distance moyenne L qui sépare deux dislocations, c'est à dire dans une zone où les dislocations ne jouent pratiquement plus le rôle de source de traceur pour les régions "saines" du cristal.

Dans la mesure où ce phénomène est plus important en hétérodiffusion, MORTLOCK [ 31 ], a suggéré de multiplier dans ce cas la section efficace S des dislocations par le rapport $C_d/C_v$ pour tenir compte du fait que les solutés ont tendance à se rassembler autour des dislocations. Ce rapport, qui serait d'autant plus grand que le soluté est moins soluble, est souvent appelé rapport de ségrégation. Il correspond plutôt à un coefficient de partage puisqu'il indique qu'à l'équilibre, la concentration de soluté dans les dislocations $C_d$ est supérieure à la concentration dans le réseau $C_v$. Ce rapport est lié à l'énergie libre de liaison soluté-dislocation $F_b$ par la relation :

$$\frac{C_d}{C_v} = \exp(- F_b / RT )$$

L'hypothèse de MORTLOCK implique donc que l'on ne peut atteindre par l'expérience qu'un paramètre P tel que :

- en autodiffusion : $P^A_{A^*} = D_d^{réel} \cdot S = D_d \cdot S$

- en hétérodiffusion : $P^A_{B^*} = D_d^{réel} \cdot S \frac{C_d}{C_v} = D_d \cdot S$

En hétérodiffusion, le coefficient expérimental $D_d$ serait donc lié au coefficient réel par la relation :

$$D_d = D_d^{réel} \frac{C_d}{C_v}$$

si on le calcule en considérant la section efficace S identique à celle de l'auto-diffusion.

● *LES COURBES DE PENETRATION SONT COMPLEXES* : Elles présentent deux portions dont la première seule est attribuée à la diffusion en volume. Les valeurs de D déterminées sur la première partie de ces courbes de pénétration s'alignent alors, dans le graphique log D = f(1/T), avec celles mesurées à haute température. Ce type de courbe sera obtenu quand la relation <I-23> n'est pas applicable, c'est à dire pour $\sqrt{D_v \cdot t} < L$. En effet, dans ce cas on ne peut plus définir de coefficient global : la cinétique de diffusion doit être décrite en considérant en parallèle la diffusion en volume et la diffusion dans les dislocations. La situation est analogue au cas de la diffusion intergranulaire dans les polycristaux, et les courbes de pénétration s'écartent des lois correspondant à la diffusion en volume.

Comme pour les polycristaux d'ailleurs, on peut déterminer les coefficients de diffusion dans les dislocations à partir de la dernière partie des courbes de pénétration. On peut utiliser pour cela la méthode de BREBEC [ 32 ] ( *ANNEXE 2* ) ; celle-ci est calquée sur le modèle établi par FISCHER [ 33 ] pour la diffusion dans les joints de grains : une dislocation est traitée comme un cylindre de rayon $r_d$ dont l'axe est perpendiculaire à la surface libre du cristal. Si l'on analyse les résultats assez loin de la surface du cristal pour pouvoir négliger la diffusion directe en volume, le logarithme de la concentration doit varier linéairement avec la profondeur. La pente de la droite expérimentale permet d'atteindre le produit $(D_d \cdot r_d^2)$. On doit remarquer ici que le modèle correspond à une diffusion dans les dislocations isolées et que l'approximation de dislocations parallèles entre elles et perpendiculaires à la surface du cristal est certainement plus éloignée de la réalité que ne l'est l'approximation du même type faite sur les joints de grains par FISCHER.

▶ *Remarque*: Utiliser en hétérodiffusion la section efficace $S = S_o C_d / C_v$, revient à considérer un profil de concentration tel que $C = C_d$ pour $0 < r < r_d$ et $C = C_v$ pour r supérieur à $r_d$. En toute rigueur, cette hypothèse ne rend pas compte du profil réel de distribution d'une impureté au voisinage d'une dislocation isolée. Nous l'utiliserons néanmoins puisque nous étudierons en fait la diffusion le long de dislocations plus ou moins rassemblées en parois; dans ce cas, le profil de concentration se rapproche beaucoup plus du profil idéal représenté par la formule $S = S_o C_d / C_v$.

*DEUXIEME CHAPITRE*

# METHODES EXPERIMENTALES

*Nous détaillerons dans ce chapitre les diverses opérations successivement effectuées pour déterminer un coefficient de diffusion à l'aide de traceurs. Nous insisterons plus spécialement sur les problèmes relatifs à l'hétérodiffusion d'éléments très peu solubles.*

# I - REALISATION DES EXPERIENCES

Nous utilisons pour notre travail des métaux de pureté nominale 99,999%. Le cuivre provient de l'American Smelting and Refining Company. Il contient diverses impuretés métalliques, chacune d'elles ayant des teneurs inférieures à $10^{-6}$. L'Argent est produit par Matthey-Johnson. D'après la fiche d'analyse fournie, ce métal contient surtout du fer (1 à $5.10^{-6}$) et du cuivre (2 à $5.10^{-6}$).

## I-1 PREPARATION DES PLAQUETTES MONOCRISTALLINES

Notre étude a été effectuée sur des échantillons monocristallins. Les plaquettes monocristallines de 10 cm de long, 1,5 cm de large et 0,2 cm d'épaisseur sont préparées par la méthode de Bridgman. Le métal est fondu sous un vide dynamique de $2.10^{-5}$ torr dans un moule en graphite de pureté nucléaire. L'orientation des plaquettes est déterminée par la méthode de Laüe en retour. Pour obtenir des échantillons monocristallins d'orientation déterminée nous utilisons des germes monocristallins présentant l'orientation recherchée.

Les plaquettes sont découpées en échantillons rectangulaires de 1,5 $cm^2$ environ. Pour éviter tout écrouissage pendant cette opération, nous nous sommes servis d'un procédé de découpage chimique réalisé au laboratoire [34]. Le métal est attaqué par un fil de tergal imbibé d'acide nitrique auquel on imprime un mouvement de va et vient . Une coupe s'effectue en 30 minutes environ pour un échantillon de cuivre et 4 heures pour un échantillon d'Argent. Nous avons remarqué un phénomène de passivation pour les échantillons d'argent lorsque l'on utilise un acide de densité supérieure à 1,36.

## I-2 PREPARATION DES SURFACES

Afin d'obtenir des surfaces cristallines propres, planes et polies, nous effectuons différents polissages.

### I-2.1 Echantillons d'argent

Ils subissent un léger polissage humide sur papier abrasif 600 accompagné d'une attaque chimique dans une solution eau oxygénée-ammoniaque dont la composition est la suivante :

- eau oxygénée (100 volumes) : 25%
- Ammoniaque concentrée : 25%
- Eau distillée : 50%

Nous effectuons ensuite un polissage chimique ou un polissage électrolytique. Le polissage chimique se fait au moyen de la solution suivante [35] :

- Eau distillée : 800 ml
- Acide chlorhydrique à 10% : 45 ml
- Acide chromique sursaturé : 100 ml

Le film de chromate qui peut apparaitre à la surface est dissous en trempant l'échantillon dans l'ammoniaque concentrée.

Le polissage électrolytique s'effectue dans un bain de thiosulfate de sodium [36] sous une tension de 1 volt avec une cathode en acier inoxydable. Ce polissage nécessite une densité de courant difficile à obtenir par simple contact entre l'échantillon et un fil d'argent servant d'anode. Cette technique n'a été utilisée que pour le découpage des échantillons après les traitements de diffusion. En effet dans ce cas, il est possible d'établir un bon contact en soudant l'échantillon au fil d'argent.

### I-2.2 Echantillons de cuivre

En général ils subissent aussi un léger polissage mécanique sur papier abrasif humide 600. On effectue ensuite un polissage électrolytique dans un bain d'acide orthophosphorique à 1000 g/l sous une tension de 1,8 volt.

Cependant des études de topographie par rayons X, d'après la méthode de Berg et Barrett ont montré qu'il subsiste encore, après dissolution électrolytique d'une centaine de microns, des perturbations du réseau cristallin si l'échantillon a subi un polissage mécanique même très léger [37]. Lorsqu'on étudiera la diffusion d'un traceur sur de faibles profondeurs de pénétration, on remplacera donc le polissage mécanique par un polissage chimique. La solution utilisée est

formée par des volumes égaux d'acide nitrique, acétique et orthophosphorique ; elle est maintenue à 70 °C.

L'échantillon subit ensuite un polissage électrolytique d'assez longue durée (deux heures environ).

## I-3 DETERMINATION DU TAUX DE DISLOCATIONS

Pour effectuer des expériences telles que la condition $\sqrt{D_v . t} < L$ soit vérifiée, nous avons dû au préalable déterminer le taux de dislocations de nos échantillons monocristallins. Ce travail a été effectué sur des cristaux de cuivre d'orientation simple. Nous avons utilisé une méthode d'attaque chimique. YOUNG [ 38 ] a en effet montré qu'il existe dans le cuivre une correspondance 1/1 entre les piqures d'attaque sur la face (111) et les dislocations observées par la méthode de BORRMANN.

Les attaques chimiques sur la face (111), d'une durée de 10 secondes, ont été faites au moyen du réactif suivant : Fe $Cl_3$, 6 $H_2O$ (1M) - H Cl (12M) - H Br (0,25 M), [ 39 ].

Nous avons trouvé une densité de l'ordre de $5.10^6$ par $cm^2$, ce qui correspond à une distance moyenne de $5. 10^{-4}$ cm entre deux dislocations. Cette valeur n'est sans doute qu'un ordre de grandeur : pour un taux de dislocations si élevé on ne doit plus avoir la correspondance 1/1 indiquée par YOUNG pour des taux de l'ordre de $10^4$ par $cm^2$.

## I-4 LES TRACEURS ET LEURS DEPOTS

Les traceurs utilisés nous ont été fournis par le Département des Radioélément du C.E.N. de Saclay.

### I-4.1 L'Argent 110

Pour étudier l'autodiffusion de l'argent, nous avons utilisé de l'argent 110 d'activité spécifique supérieure à 1 mCi/mg. Ce traceur nous parvient sous forme de nitrate d'argent. Il a une période de 270 jours. Le dépôt sur les échantillons d'argent se fait par échange isotopique. Tout le cristal, à l'exception de la face polie, est recouvert de vernis. Il est immergé pendant une minute environ dans la solution de nitrate d'argent radioactif. L'équilibre suivant s'établit rapidement :

$$Ag_{cristal} + {}^{110}Ag^{+} \rightleftharpoons {}^{110}Ag_{cristal} + Ag^{+}$$

Nous avons constaté qu'il est en effet atteint après 30 secondes d'immersion environ. En mesurant l'activité du dépôt avec un compteur Geiger-Muller à fenêtre mince , il est possible, connaissant l'activité spécifique du traceur, d'évaluer l'épaisseur moyenne du dépôt. Nous avons trouvé une épaisseur de l'ordre de l'Angstroem, ce qui laisse supposer que l'on a une couche monoatomique d'argent radioactif. Notre dépôt est donc infiniment mince et nous sommes dans les conditions idéales d'application de la loi représentée par la relation <II-1>.

**I-4.2 Le fer 59, le cobalt 60, le ruthénium 103, le nickel 63**

Les caractéristiques de ces traceurs sont regroupées dans le TABLEAU II-1

| RADIOELEMENT | PERIODE | PRINCIPAUX RAYONNEMENTS | FORME CHIMIQUE |
|---|---|---|---|
| Fer 59 | 44,5 jours | $\beta$ 0,46 et 0,26 MeV<br>$\gamma$ 1,3 et 1,1 MeV | Chlorure en solution H Cl |
| Cobalt 60 | 5,27 ans | $\beta$ 0,31 MeV<br>$\gamma$ 1,33 et 1,17 MeV | Chlorure en solution H Cl |
| Ruthénium 103 | 40 jours | $\beta$ 0,21 MeV<br>$\gamma$ 0,50 MeV | Chlorure en solution H Cl |
| Nickel 63 | 125 ans | $\beta$ 0,067 MeV | Chlorure en solution H Cl |

TABLEAU II-1 : CARACTERISTIQUES DES RADIOELEMENTS UTILISES

Tous ces traceurs sauf le Nickel ont des activités spécifiques supérieures à 10 mCi/mg. Ils sont déposés sur l'argent ou le cuivre par électrolyse. La solution d'électrolyse est formée par de l'oxalate d'ammonium sursaturé ramené à pH 4 par de l'acide oxalique. L'anode de la cellule électrolytique est en platine. Les dépôts sont effectués sous une densité de courant de 250 à 600 mA par $cm^2$. Le traceur n'est déposé que sur la face polie de l'échantillon.

**I-4.3 Mesure et détection des rayonnements**

● *AUTORADIOGRAPHIE* : Nous avons très souvent utilisé ce procédé pour contrôler qualitativement la répartition du traceur dans nos échantillons. Techniquement, il suffit d'appliquer le cristal sur une émulsion photographique : C'est

le rayonnement β de l'isotope qui impressionne la pellicule. Les autoradiographies permettent de détecter une diffusion prépondérante dans les joints de grains. Elles nous ont aussi servi à contrôler nos mesures en détectant des traces de contamination due par exemple à un usinage insuffisant des bords de l'échantillon. Toutes les autoradiographies ont été faites sur des films lumilith ortho grand contraste fournis par Lumière.

● *MESURE QUANTITATIVE* : Les rayonnements γ émis par tous les traceurs sont détectés à l'aide d'un ensemble de comptage avec scintillateur de géométrie π (Na I activé au Thallium).

Le comptage du rayonnement β émis par le nickel est effectué sur un compteur Geiger-Muller à fenêtre mince.

Les conditions expérimentales de comptage (gain de l'amplificateur, seuil du discriminateur d'impulsions etc ... ) sont choisies pour chaque radioélément.

## I-5 TRAITEMENTS DE DIFFUSION

Pour effectuer des expériences dans de bonnes conditions, il faut d'une part contrôler la température et l'atmosphère et d'autre part déterminer de façon précise la durée du traitement.

Les expériences ont été effectuées entre 470 °C et 1062 °C dans des fours Adamel qui permettent d'obtenir des températures constantes à ±2 °C sur un domaine de 5 cm environ. La température est repérée au moyen d'un thermocouple platine-platine rhodié à 10%.

On a effectué des traitements dont la durée variait entre 1 heure et 2000 heures environ. Pour que cette durée soit bien définie, il faut que l'enfournement de l'échantillon soit fait dans un four déja chaud et que le défournement soit suivi d'un refroidissement rapide , les durées de chauffage et de refroidissement devant être faibles devant les durées de traitement.

Nous avons opéré sous différentes atmosphères :

□ les traitements d'autodiffusion ont été effectués en général sous vide statique. L'échantillon est alors traité en ampoule sous vide. La pression résiduelle dans les ampoules est inférieure à $10^{-3}$ torr ;

□ les traitements d'hétérodiffusion ont eu lieu sous courant d'atmosphère neutre : hydrogène U purifié par passage dans une cellule au palladium ou argon U

purifié par passage sur du magnésium porté à 500 °C. Cette technique a été utilisée pour éviter l'oxydation et l'évaporation des dépôts actifs.

L'appareillage est représenté sur la FIGURE 2 .

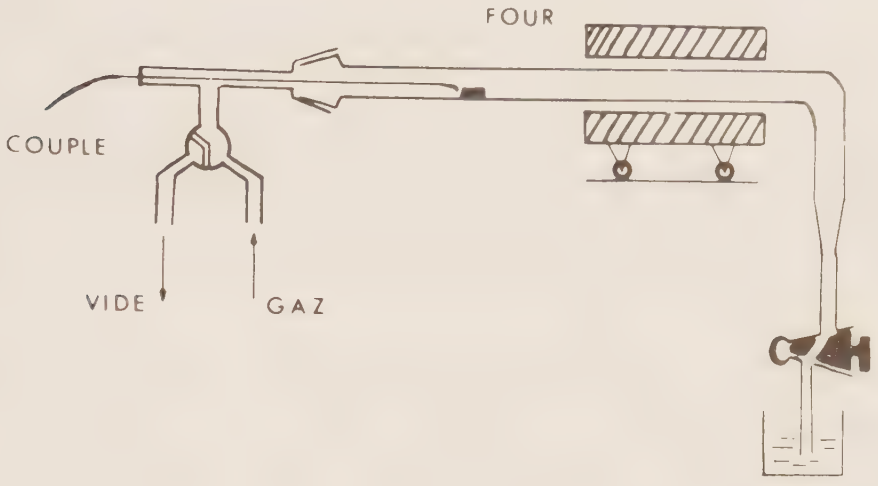



FIGURE 2

Le four est mobile. L'échantillon est introduit dans le tube à recuit; on fait un vide primaire dans l'enceinte puis on envoie l'hydrogène ou l'argon purifié. Le four est alors mis en température et le gaz bulle à raison d'une bulle par minute environ. Le four chaud est amené sur l'échantillon . La variation de température correspondant à la mise en température du cristal est enregistrée: l'équilibre est atteint en quelques minutes. A la fin du traitement thermique le tube de recuit est trempé à l'eau après avoir retiré le four.

# II - DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

Après le traitement de diffusion les bords de l'échantillon sont découpés sur un millimètre environ au moyen d'une scie d'horloger. Cet usinage a pour but d'éliminer les effets d'une diffusion latérale et de se placer dans les conditions idéales du solide semi-infini.

Pour obtenir les courbes intensité-pénétration, nous utilisons la technique de sectionnement. Elle consiste à découper l'échantillon perpendiculairement à la direction de diffusion et à mesurer l'activité de la tranche en fonction de sa distance à l'interface initial métal-dépôt radioactif. Cette méthode est d'une mise en oeuvre difficile puisqu'il faut prélever une tranche très faible de métal et mesurer son activité sans perte de matière.

Dans certains cas, lorsqu'il est très difficile de récupérer sans perte la matière dissoute, nous avons utilisé la méthode Gruzin qui tient à la fois des méthodes de sectionnement et des méthodes d'absorption.

## II - 1 TECHNIQUES DE SECTIONNEMENT

### II - 1 . 1 Dissolution électrolytique

Le sectionnement parallèlement au plan de dépôt du traceur est effectué par dissolution électrolytique. Les cellules ont 7 cm de diamètre et 3 cm de haut. Pour l'argent on utilise la solution de thiosulfate et pour le cuivre la solution à base d'acide orthophosphorique. Les cathodes sont formées par des plaques d'acier inoxydable. Les échantillons constituent l'anode du dispositif. Pendant la dissolution tout l'échantillon, à l'exception de la face active, est recouvert de vernis. Ce procédé permet une détermination directe de la quantité de métal dissoute par différence de poids. L'épaisseur x de métal enlevé à chaque électrolyse est donnée en fonction de la différence de poids $\delta P$, de la surface S de l'échantillon et de sa densité d :

$$x = \frac{\delta P}{Sd}$$

La vitesse de dissolution est de l'ordre de 1 à 2 microns par minute. L'épaisseur des tranches dissoutes varie entre deux et dix microns. Elle est choisie en fonction de la profondeur totale de pénétration qui s'échelonne entre 30 et 200 microns environ. En fait, le plus souvent possible, nous avons effectué des expériences pendant des temps de traitement tels que la pénétration du traceur puisse être suivie sur 50 à 150 microns environ. On effectue alors des découpages de 3 à 5 microns. Cette méthode présente l'avantage de nécessiter des temps de traitement relativement courts ce qui est appréciable quand on veut travailler à basse température avec des traceurs de courte période.

### II-1.2 Dissolution par formation d'un film mince de corrosion [40]

Pour effectuer une étude de diffusion sur de très faibles profondeurs de pénétration nous avons du mettre en oeuvre une technique de sectionnement plus fine que la dissolution électrolytique. Nous formons un film mince de corrosion en immergeant l'échantillon de cuivre dans une solution d'iode dans du chloroforme. Le film d'iodure cuivreux est ensuite dissous par complexation dans un mélange acide chlorhydrique-méthanol. En choisissant la concentration convenable pour la solution d'iode dans le chloroforme et en faisant varier le temps d'immersion de l'échantillon dans cette solution nous pouvons enlever des tranches successives d'épaisseur comprise entre 0,02 et 0,5 micron.

## II-2 TRACE DES COURBES DE PENETRATION A PARTIR DE L'ACTIVITE DES COUCHES SECTIONNEES

Dans ce cas, l'activité de la solution contenue dans la cellule électrolytique est mesurée à l'aide d'une sonde à scintillation $\gamma$. Cette technique demande une parfaite reproductibilité de la géométrie de comptage. Nous la réalisons en présentant à la même distance de la sonde des cellules identiques contenant 25 $cm^3$ de solution. Pour éviter les pertes, les cathodes restent dans la cellule pendant la mesure d'activité.

La concentration C(x,t) est proportionnelle à l'activité du traceur. Lorsque la solution de l'équation de Fick correspond à la relation <II-1> on a :

$$\text{Ln } A = k - \frac{x^2}{4Dt}$$

Le coefficient de diffusion est donc obtenu par la pente de la droite correspondant au logarithme de l'activité par unité de volume à la distance x en fonction du carré de la distance x. Pour x exprimé en microns et t en heures, D est donné en $cm^2.s^{-1}$ par la relation :

$$<II-3> \qquad D = \frac{(x_1^2 - x_2^2).10^{-12}}{(\log A_2 - \log A_1).3{,}31.t}$$

Lorsque la quantité de traceur en surface peut être considérée comme constante pendant toute la durée du traitement, l'activité par unité de volume en fonction de la profondeur suit la loi :

$$\frac{A}{A_o} = 1 - \mathrm{erf}(x/2\sqrt{Dt}) = \mathrm{erfc}(x/2\sqrt{Dt})$$

On peut tracer la courbe $A = f(x)$, déterminer $A_o$ par extrapolation et porter $A/A_o = f(x)$ sur un graphique gausso-arithmétique. Si la loi théorique est parfaitement suivie on doit obtenir une droite. La fonction y = erfc a été tabulée : on peut donc atteindre le coefficient de diffusion si l'on connait le rapport d'activité à une distance x.

## II-3 TRACE DES COURBES DE PENETRATION A PARTIR DE L'ACTIVITE RESIDUELLE DE L'ECHANTILLON

GRUZIN [41] a montré que l'on peut utiliser la méthode de sectionnement en mesurant l'activité résiduelle qui reste à la surface de l'échantillon après chaque abrasion. Cette méthode doit tenir compte de l'absorption du rayonnement. Si la solution de l'équation de Fick correspond à la relation <II-1>, GRUZIN a démontré que l'activité résiduelle $A_n$ mesurée à la distance $x_n$ est donnée par la relation :

$$<II-4> \qquad \mu A_n - \frac{\partial A_n}{\partial x_n} = \frac{k.M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x_n^2}{4Dt}\right)$$

où $\mu$ est le coefficient d'absorption linéaire du rayonnement.

SIEBEL [42] a montré que la relation <II-4> pouvait être généralisée à toutes les solutions de l'équation de Fick, ce qui permet d'écrire :

$$<II-5> \qquad \mu A_n - \frac{\partial A_n}{\partial x_n} = k.C(x_n)$$

L'expression <II-5> peut en général être simplifiée en fonction des carac-

téristiques des traceurs utilisés.

### II - 3 . 1 Rayonnement $\gamma$

Lorsque le traceur emet un rayonnement $\gamma$ on peut négliger le terme $\mu . A_n$ puisque le coefficient d'absorption est très faible ( de l'ordre de 1 $cm^{-1}$ pour les rayonnements du fer 59 et du ruthénium 103 dans l'argent et le cuivre).

Nous avons utilisé cette méthode pour l'étude du système cuivre-ruthénium lorsque les échantillons sont découpés par formation du film de corrosion après des recuits de diffusion très courts. En effet cette technique se prête mal au comptage des tranches dissoutes : d'une part elle nécessite l'utilisation de plusieurs solutions (formation et dissolution du film) et d'autre part les quantités successivement dissoutes sont si faibles que l'on aurait une très mauvaise précision sur l'activité par unité de volume pour chaque couche dissoute.

Le coefficient de diffusion peut être obtenu à partir de la relation :

$$\frac{\partial A_n / \partial x_n}{\partial A_o / \partial x_o} = \frac{C_n}{C_o} = \operatorname{erfc}(x_n / \sqrt{4Dt})$$

### II - 3 . 2 Rayonnement $\beta$

Lorsque l'on travaille avec un émetteur $\beta$ mou, la relation <II-5> se simplifie puisque l'on a alors un coefficient $\mu$ très élevé soit $\partial A_n / \partial x_n << \mu A_n$.

Cependant, bien que le nickel 63 émette un rayonnement $\beta$ mou (67 keV), nous avons utilisé la relation <II-5> pour déterminer les coefficients de diffusion de cet élément dans les dislocations du cuivre. En effet, dans ces expériences, nous suivons le traceur sur une distance de $10^{-4}$ à $4.10^{-4}$ cm seulement. Pour déterminer le coefficient d'absorption linéaire du rayonnement $\beta$ émis par le nickel 63, nous avons tracé la courbe d'absorption correspondant à des écrans successifs de quelques dixièmes de micron ( FIGURE 3 ). Pour ce faire, nous effectuons par électrolyse une série de dépôts minces de cuivre sur un échantillon préalablement recouvert de nickel 63. Après chaque dépôt, l'activité transmise est comptée à l'aide d'un compteur Geiger Müller.

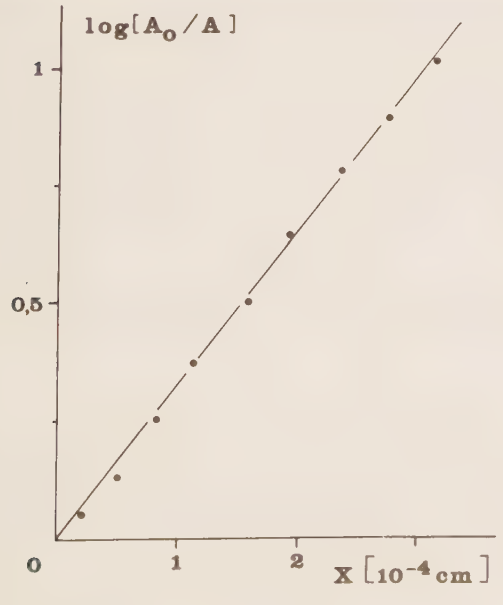



FIGURE 3 :
COURBE D'ABSORPTION DU RAYONNEMENT
DU NICKEL 63 PAR LE CUIVRE

La courbe de la FIGURE 3 montre que l'absorption du rayonnement β est exponentielle avec un coefficient d'absorption de 7500 $cm^{-1}$.

## II-4 PRECISION DES MESURES

Les erreurs commises sur la détermination d'un coefficient de diffusion peuvent provenir de l'échantillon (erreur sur l'épaisseur), des traitements (temps et température) et de l'analyse des courbes de pénétration.

● *LES ERREURS SUR L'EPAISSEUR* :

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta(\delta P)}{\delta P} + \frac{\Delta S}{S}$$

Les pesées sont effectuées à l'aide d'une balance au centième de milligramme. La longueur et la largeur des échantillons sont déterminées au dixième de millimètre. On peut donc estimer que $\Delta x/x \simeq 2\%$.

● *LES ERREURS SUR LES TEMPS DE TRAITEMENT* : Cette erreur est très faible ; en effet le temps de montée en température de l'échantillon est de l'ordre de 3 minutes et le temps de refroidissement inférieur à 2 minutes. Vu les temps de traitement utilisés, cette cause d'erreur est négligeable pour des températures inférieures à 800 °C. Pour les températures plus élevées, cette erreur peut être estimée entre 1 et 2%.

● *LES ERREURS DUES A L'IMPRECISION SUR LE TRACE DES COURBES* : Les erreurs de comptage sont de l'ordre de 2%. L'erreur sur le tracé des courbes est difficile à chiffrer. Différents essais permettent de l'estimer à 3%. Ceci correspond d'ailleurs à la reproductibilité de nos mesures : pour des échantillons traités en même temps, à la même température, on obtient des coefficients identiques à 4% près.

La précision absolue de nos mesures est certainement plus faible et semble fonction de la température.

● *EN CONCLUSION*, nous pouvons dire que les erreurs maximales sur les coefficients de diffusion en volume ne dépassent pas 5% pour les températures supérieures à 750 °C et 10% pour les températures inférieures à 750 °C

▶ *Remarque* : Les erreurs sur les coefficients déterminés à partir des études

de courte durée (coefficient en volume ou coefficient dans les dislocations) sont certainement supérieures à celles évaluées dans le paragraphe précédent. Elles seront chiffrées dans chaque cas précis au fur et à mesure des résultats.

## III - PROBLEMES POSES PAR LA NATURE DES ELEMENTS DE TRANSITION ETUDIES

Pour étudier l'hétérodiffusion à dilution infinie d'un élément B dans un métal A sur un large domaine de température, il est nécessaire d'utiliser des échantillons monocristallins sur lesquels on déposera de très faibles quantités de traceur $B^*$.

De très nombreuses études de ce type ont été effectuées dans l'argent et le cuivre, en particulier avec les éléments situés à droite de ces deux métaux dans la classification périodique. Ces résultats expérimentaux peuvent être en général correctement interprétés par la théorie de LE CLAIRE [15].En revanche, même dans les métaux nobles, l'hétérodiffusion des éléments de transition a été jusqu'à présent peu abordée sur de grands domaines de température lorsque les solutés considérés sont très peu solubles dans la matrice.

D'une façon générale, quelque soit le solvant, lorsqu'on étudie la diffusion d'un soluté très peu soluble, les courbes de pénétration obtenues à partir d'un dépôt mince ne semblent pas toujours suivre la loi classique en $x^2/4Dt$. Ces anomalies, qui sont d'autant plus visibles que la température est plus basse, ne permettent plus de déterminer avec précision les coefficients d'hétérodiffusion. De très nombreux auteurs [2], [43 à 48] ont signalé ce type de courbes expérimentales. Diverses explications ont été avancées parmi lesquelles la formation d'une fine couche d'oxyde qui constituerait une barrière de diffusion [46] et la formation d'un composé intermétallique [2], [44].

Ce phénomène est totalement différent des effets de surface ( couramment groupés sous le terme de "Near Surface Effect") qui n'intéressent que de très faibles pénétrations (un demi-micron en général). Contrairement aux anomalies précédemment décrites, ces effets de surface, dont l'origine n'est pas encore bien établie, n'ont pas été exclusivement observés dans le cas de solutés très peu solubles.

C'est ainsi qu'ils ont par exemple été mis en évidence pour la diffusion du cobalt et du nickel dans l'or [49] et dans l'étude du système cuivre-zinc [50] . Contrairement au premier, cet effet est indépendant de la température.

Avant d'étudier l'hétérodiffusion des solutés de transition peu solubles, nous avons dû résoudre les problèmes liés à la nature de ces éléments. Ceci nous a permis de trouver des conditions expérimentales permettant de déterminer des coefficients d'hétérodiffusion de façon précise même à basse température [51] .

### III - 1 PROBLEMES LIES AUX TRES FAIBLES SOLUBILITES

Les premières expériences effectuées sur le système argent-fer sous courant d'argon (ou d'hydrogène) purifié nous ont conduit à des courbes de pénétration qui ne suivaient pas la loi en $x^2/4Dt$ ( FIGURE 4 ).

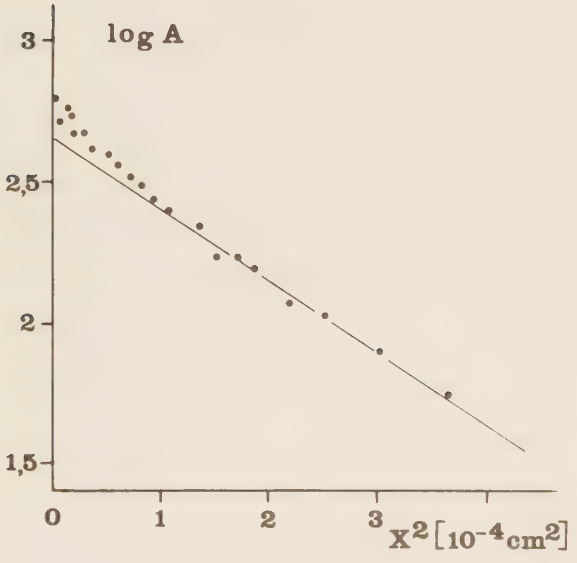



FIGURE 4 :
HETERODIFFUSION DU FER DANS L'ARGENT
Courbe log A = $f(x^2)$ obtenue pour un traitement de 7 heures à 900 °C

Les coefficients sont alors calculés en traçant arbitrairement une droite moyenne sur le graphique log A = $f(x^2)$. Comme HIRONE [ 52 ] nous avons alors obtenu, pour une température donnée, des coefficients de diffusion qui variaient avec le temps de traitement (TABLEAU II-2). En fait, ces ces anomalies sont dues à l'utilisation d'une solution de la deuxième équation de Fick qui ne correspondait pas aux conditions expérimentales.

En effet, soient M la masse par unité de surface d'élément B déposé uniformément sur le solide semi-infini A, D et $C_o$ respectivement le coefficient de diffusion et la solubilité limite de B dans A. Le choix des variables M et t, fixe l'allure des courbes de pénétration. Trois cas sont à envisager :

#### III - 1 . 1 Premier Cas : $M > 2 C_o\sqrt{Dt/\pi}$

La courbe de pénétration doit être interprétée à partir de la solution <II-2>

$$C = C_o \, \mathrm{erfc}(x/\sqrt{4Dt})$$

En effet au voisinage du plan x = 0,on a instantanément un équilibre entre les deux phases constituées par le dépôt radioactif d'une part et le milieu de diffusion d'autre part. La concentration C au voisinage de la surface du solide A est maintenue constante et égale à $C_o$ dans la mesure où le potentiel chimique de B dans le dépôt reste constant. Cette condition est remplie lorsque la solubilité de A dans B est aussi très faible. On doit alors observer la relation caractéristique d'une diffusion s'effectuant à partir d'une concentration en traceur maintenue constante dans le plan x = 0, tant que M reste supérieur à la quantité de matière par unité de surface qui a pénétré dans l'échantillon au temps t : $2C_o\sqrt{Dt/\pi}$.

**III - 1 . 2 Deuxième Cas :** $M < 2\,C_o\sqrt{Dt/\pi}$

Le problème est alors plus complexe. On peut distinguer deux stades en définissant $t_1$ tel que $M = 2\,C_o\,\sqrt{Dt_1/\pi}$ :

- *POUR* $t < t_1$: l'équation <II-2> représente la loi de pénétration.

- *POUR* $t > t_1$: la diffusion s'effectue avec une distribution initiale correspondant à :

$$C = C_o \, \mathrm{erfc}(x/\sqrt{4Dt_1})$$

Le temps $t_1$ étant pris comme origine on a :

$$\text{<II-6>} \qquad C = \frac{aC_o}{\sqrt{\pi}} \int_o^\infty \left[ \exp\left\{-(\lambda-x)^2 . a^2\right\} + \exp\left\{-(\lambda+x)^2 . a^2\right\} \right] . \mathrm{erfc}(b\lambda) . d\lambda$$

avec $a = 1 / 2\sqrt{D(t-t_1)}$ et $b = 1 / 2\sqrt{Dt_1}$

▶ *Remarque* : En toute rigueur pour $t = t_1$, la distribution n'est pas représentée par une relation du type <II-2> : en effet, celle-ci implique un potentiel chimique constant jusqu'à la disparition totale du dépôt. Cette hypothèse est inexacte dans la mesure où les derniers atomes de soluté présents en surface ne peuvent réaliser un état tridimensionnel mais plutôt un état d'absorption [97]. Il est pratiquement impossible de tenir compte de cet état intermédiaire. Intuitivement on peut penser que la loi de type <II-2> est correcte en première approximation lorsque les états d'absorption sont peu stables.

**III - 1 . 3 Troisieme Cas :** $M << 2 C_o\sqrt{Dt/\pi}$

On peut montrer que l'équation <II-6> se réduit alors à une expression de la forme :

$$C = K \exp(-x^2/4Dt)$$

On retrouve la loi classique habituellement utilisée dans le cas d'un dépôt mince, mais ici elle n'est applicable que pour un temps de diffusion très long ou un dépôt très mince. Ainsi, si l'on prend comme solubilité du fer dans l'argent à 900 °C, $C_o = 3.10^{-5}$ gramme par gramme d'argent, avec un dépôt d'une épaisseur totale de 50 Angstroems, le coefficient de diffusion du fer étant de l'ordre de $2.10^{-9}$ $cm^2.s^{-1}$, on doit observer des courbes de pénétration correspondant à l'équation <II-2> pour des temps de traitement inférieurs à 20 heures. La relation <II-1> ne pourra être utilisée qu'avec un dépôt plus mince et un temps de diffusion nettement plus long ( FIGURE 5 ).

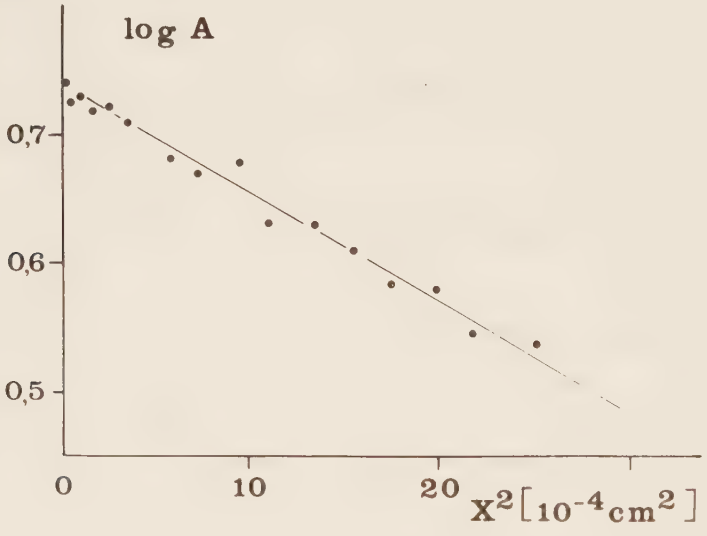



FIGURE 5 :
HETERODIFFUSION DU FER DANS L'ARGENT
Courbe log A = f($x^2$) obtenue pour un traitement de 166 heures à 900 °C

*CES CALCULS MONTRENT QUE :*

- une détermination précise et rapide des coefficients de diffusion ne peut se faire que si les conditions d'application de la relation <II-2> sont remplies,

- l'utilisation de la relation <II-1> n'est possible que pour des temps de traitement assez longs, ce qui exclut certaines mesures, à basse température, pour lesquelles les coefficients de diffusion et les solubilités sont trop faibles.

Cette interprétation du phénomène explique les observations de MULLEN [43] et de HIRONE et Coll.[52 ] . MULLEN a noté un écart à la linéarité des courbes log A = f($x^2$) d'autant plus important que la température diminuait. HIRONE et Coll. ont été amenés à déterminer le coefficient de diffusion par extrapolation de coefficients apparents obtenus pour des temps variables. Ces anomalies résultent de l'utilisation de la relation <II-1> dans des conditions où seule la relation <II-2> aurait dû être appliquée.

| TEMPERATURE (°C) | ATMOSPHERE | DEPOT (Å) | TEMPS DE DIFFUSION (h) | COEFFICIENT DE DIFFUSION ($cm^2.s^{-1}$) | RELATION APPLICABLE |
|---|---|---|---|---|---|
| 895 | Argon | 30 | 6 | $1,90.10^{-9}$ | <II-2> |
| | Hydrogène | 30 | 6 | $1,85.10^{-9}$ | <II-2> |
| | Hydrogène | 30 | 13 | $1,80.10^{-9}$ | <II-2> |
| 897 | Hydrogène | 30 | 2 | $2,20.10^{-9}$ | <II-2> |
| 900 | Hydrogène | 1 | 7 | $1,60.10^{-9}$ * | <II-6> |
| | Hydrogène | 1 | 166 | $2,20.10^{-9}$ | <II-1> |

TABLEAU II-2 : INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR LA VALEUR DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DU FER DANS L'ARGENT

Notre étude a donc été effectuée dans les conditions où la relation <II-2> est valable c'est à dire en utilisant une quantité de traceur telle que la plus grande partie se retrouve sur l'échantillon en fin de traitement. On obtient alors des courbes de pénétration qui suivent parfaitement la loi théorique ( FIGURE 6 ), et un coefficient constant quelque soit le temps de traitement (dans la mesure où la quantité de traceur déposée est supérieure à celle qui pénètre dans l'échantillon). D'autre part, ce coefficient correspond à celui obtenu en utilisant la relation <II-1> dans des conditions correctes ( TABLEAU II-2 ). Cette technique permet aussi de s'affranchir en partie des problèmes posés par la planéité et l'uniformité du dépôt actif obtenu par électrolyse.

* Coefficient approché calculé en appliquant la relation <II-1>

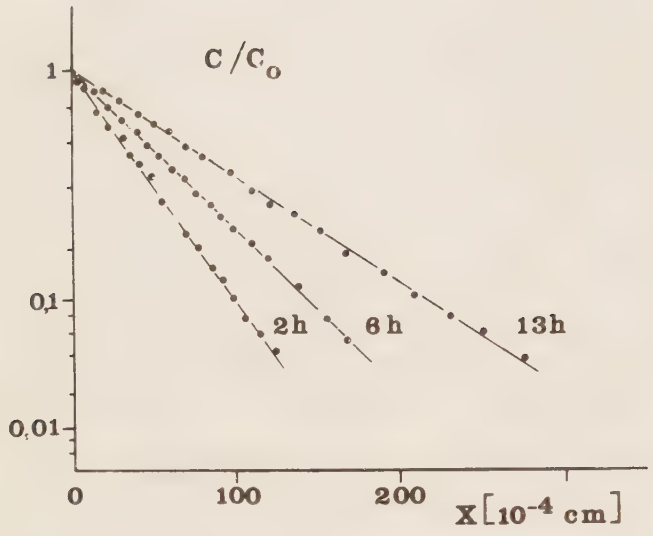



FIGURE 6 :
HETERODIFFUSION DU FER DANS L'ARGENT
Courbes $C/C_o$ f(x) - tracées en coordonnées gausso-arithmétiques - obtenues pour des traitements de 2 heures, 6 heures et 13 heures à 897 et 895 °C

Il est bien évident que cette méthode ne peut être appliquée qu'aux systèmes où le soluté est très peu soluble, si l'on veut rester dans des conditions d'hétérodiffusion à dilution infinie.

### III - 2 ROLE DE L'ATMOSPHERE

L'étude précédente ne permet pas d'expliquer les très faibles coefficients obtenus par HIRANO et Coll.[ 1 ] pour la diffusion du fer dans l'argent. Ces auteurs, signalant qu'ils opéraient sous atmosphère d'argon, nous avons effectué diverses expériences sous courant d'argon U non purifié. Ce gaz contient $5.10^{-6}$ d'oxygène(en volume); dans ces conditions, le dépôt de fer s'oxyde. Nous avons observé, non seulement une solubilité plus faible, mais encore un coefficient de diffusion nettement moins élevé que ceux que l'on peut obtenir sous atmosphère purifiée. C'est ainsi qu'à 910 °C pour un traitement de 76 heures, la pénétration du traceur ne peut être suivie que sur $100.10^{-4}$ cm : on peut chiffrer le coefficient de diffusion à $4.10^{-11}$ $cm^2.s^{-1}$ environ. On peut donc penser qu'une oxydation partielle du dépôt est à l'origine des coefficients extrêmement faibles obtenus par HIRANO. Il est cependant difficile de comprendre pourquoi la faible quantité de fer qui peut pénétrer dans l'argent sous argon non purifié diffuse si lentement.

Pour tenter de répondre à cette question, nous avons effectué des expériences à l'air libre afin de faire varier la pression partielle d'oxygène. La solubilité du fer est plus faible que celle obtenue sous argon non purifié et le coeffi-

cient de diffusion est de l'ordre de $2.10^{-12}$ $cm^2.s^{-1}$ à 910 °C. Le coefficient que l'on mesure est donc fonction de la teneur en oxygène. De plus, la solubilité du fer en présence d'oxygène (que l'on peut calculer à partir des données thermodynamiques) étant de l'ordre de $10^{-18}$ alors que l'on mesure une solubilité de quelque $10^{-6}$ , il semble que le coefficient de diffusion apparent que l'on atteint expérimentalement corresponde à la migration de complexes fer-oxygène.

Cette hypothèse permettrait d'expliquer la très faible valeur des coefficients déterminés en présence d'oxygène et leur diminution en fonction de la pression partielle de ce gaz. En effet, lorsque la pression d'oxygène augmente, la concentration en fer diminue et la concentration en oxygène s'élève : le déplacement des atomes de fer se trouve de plus en plus ralenti par des liaisons avec les atomes d'oxygène.

*TROISIEME CHAPITRE*

# HETERODIFFUSION EN VOLUME DU FER DU COBALT ET DU RUTHENIUM DANS LE CUIVRE ET L'ARGENT

*Après avoir mesuré des coefficients d'autodiffusion de l'argent en accord avec ceux déja obtenus par différents auteurs, nous étudierons l'hétérodiffusion ainsi que la solubilité ,du fer,du cobalt et du ruthénium dans l'argent et le cuivre monocristallins. Nous n'interprèterons dans ce chapitre que les résultats relatifs au domaine des hautes températures, domaine où l'on observe un mécanisme de diffusion lacunaire.*

# I - AUTODIFFUSION DANS L'ARGENT

Comme nous l'avons déja signalé, il existe peu de résultats relatifs à l'hétérodiffusion d'éléments de transition peu solubles dans les métaux c.f.c. et ils sont contradictoires. Il nous a donc semblé utile d'effectuer d'abord différentes expériences d'autodiffusion dans l'argent :

- ► d'une part pour étalonner notre technique de découpage des échantillons,
- ► d'autre part pour déterminer les coefficients d'autodiffusion à basse température.

En effet, si les paramètres d'autodiffusion en volume de l'argent sont relativement bien connus, on doit noter que la plupart des auteurs ont travaillé dans un domaine de température où les coefficients sont supérieurs à $10^{-11}$ $cm^2.s^{-1}$.

## I-1 RESULTATS

Cette étude a été effectuée entre 470 et 907 °C. Les temps de traitement varient entre 2179 et 1 heure. A titre d'exemple nous avons reporté sur la FIGURE 7 deux courbes de pénétration log A = $f(x^2)$.

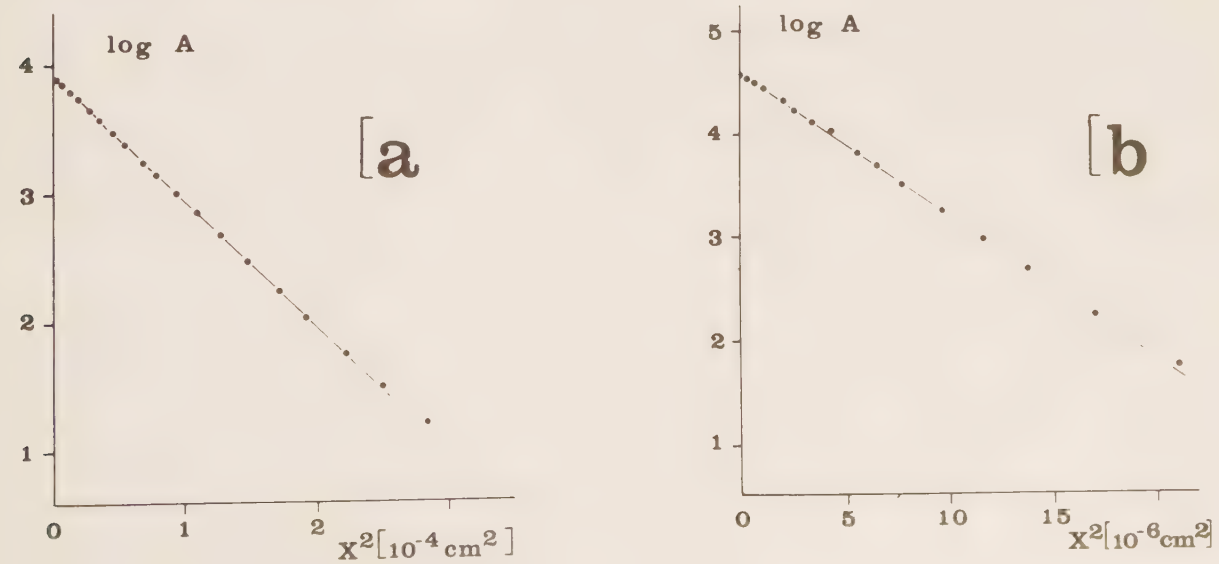



FIGURE 7

COURBES DE PENETRATION DE L'ARGENT 110 DANS L'ARGENT

a) T = 873 °C - t = 1,5 heure

b) T = 470 °C - t = 2179 heures

Les valeurs obtenues pour les coefficients de diffusion, D, à différentes températures, T, sont reportées dans le TABLEAU III - 1 . Elles permettent de déterminer

TABLEAU III - 1

VARIATION DU COEFFICIENT D'AUTODIFFUSION DE L'ARGENT AVEC LA TEMPERATURE

| ATMOSPHERE | T ($^oC$) | TEMPS (h) | D ($cm^2.s^{-1}$) | ATMOSPHERE | T ($^oC$) | TEMPS (h) | D ($cm^2.s^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Vide | 907 | 1 | $3,7.10^{-9}$ | Vide | 672 | 60 | $2,6.10^{-11}$ |
| " | 895 | 1 | $3.10^{-9}$ | " | 655 | 138 | $1,7.10^{-11}$ |
| " | 878 | 1 | $2,1.10^{-9}$ | " | 600 | 285 | $3,3.10^{-12}$ |
| Argon | 873 | 1,5 | $2,06.10^{-9}$ | Hydrogène | 587 | 448 | $2,5.10^{-12}$ |
| Vide | 860 | 4 | $1,5.10^{-9}$ | " | " | 448 | $2,4.10^{-12}$ |
| " | 840 | 2 | $10^{-9}$ | " | " | 448 | $2,5.10^{-12}$ |
| " | 820 | 8 | $6.10^{-9}$ | Vide | 552 | 744 | $9,9.10^{-13}$ |
| " | 775 | 15 | $2,8.10^{-9}$ | " | 550 | 553 | $8,8.10^{-13}$ |
| " | 750 | 3 | $1,7.10^{-10}$ | " | " | 553 | $9.10^{-13}$ |
| " | " | 26 | $1,7.10^{-10}$ | Hydrogène | 532 | 1107 | $5,3.10^{-13}$ |
| " | " | 168 | $1,6.10^{-10}$ | Vide | 532 | 1107 | $5,6.10^{-13}$ |
| " | 715 | 55 | $7,2.10^{-11}$ | " | 500 | 984 | $2,3.10^{-13}$ |
| Hydrogène | 711 | 40 | $6,9.10^{-11}$ | " | " | 960 | $2,4.10^{-13}$ |
| Vide | 700 | 96 | $5,1.10^{-11}$ | " | 470 | 2179 | $1,1.10^{-13}$ |
| " | 680 | 92 | $3,2.10^{-11}$ | " | " | 2179 | $10^{-13}$ |

l'énergie d'activation d'autodiffusion Q et le facteur de fréquence $D_o$. Pour cela, il suffit de tracer la courbe log D = f(1/T) ( FIGURE 8 ). Sur cette figure nous

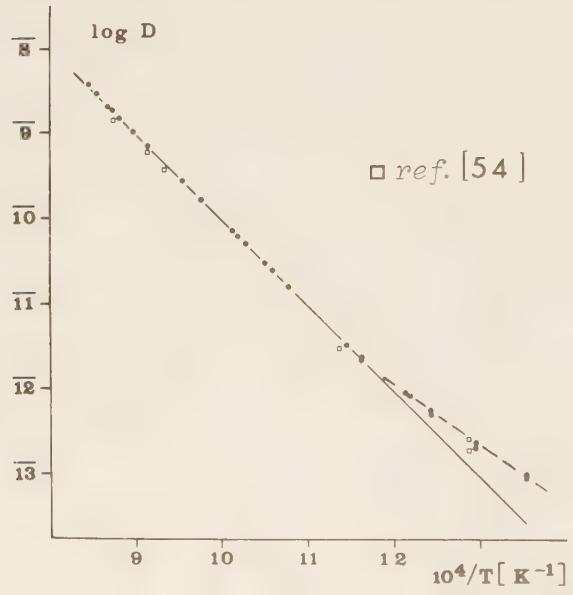



FIGURE 8 :

VARIATION DES COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION DE L'ARGENT AVEC LA TEMPERATURE

avons aussi indiqué les valeurs obtenues par HOFFMAN et Coll.[54] .

Ces résultats permettent de mettre en évidence les faits suivants :

► *Quelle que soit la température*, les coefficients sont indépendants de l'atmosphère de traitement (vide, hydrogène ou argon). Ce résultat est en accord avec les observations de ROTHMAN et Coll.[62]; il nous permettra d'effectuer des expériences d'hétérodiffusion sous courant d'argon ou d'hydrogène sans craindre une interaction de ces gaz avec l'argent.

► *Entre 600 et 907 °C*, nous obtenons pour l'énergie d'activation et le terme de fréquence les valeurs suivantes :

$$Q = (46 \pm 0{,}5) \text{ kcal/at.g} \qquad \text{et} \qquad D_o = (1 \pm 0{,}2) \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

► *Aux températures inférieures à 600 °C*, les coefficients expérimentaux sont supérieurs à ceux que l'on obtiendrait par extrapolation de la courbe log D = f(1/T) tracée à haute température.

## I-2 COMPARAISON ENTRE NOS RESULTATS ET LES ETUDES ANTERIEURES

TABLEAU III-2

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LE COEFFICIENT D'AUTODIFFUSION EN VOLUME DE L'ARGENT 110

| METAL UTILISE | TEMPERATURE (°C) | ETAT CRISTALLIN | $D_o$ ($cm^2.s^{-1}$) | Q (kcal/at.g) | REFERENCES |
|---|---|---|---|---|---|
| J.M* 99,999% H.H** 99,99% | 725 - 950 | P* | 0,895 | 45,95 | [53] |
| | 500 - 875 | M** | 0,895 | 45,95 | [54] |
| | 640 - 903 | M - P | 0,11 | 40,8 | [55] |
| H.H 99,99% | 660 - 936 | P | 0,724 | 45,5 | [56] |
| H.H 99,99% | 630 - 935 | M | 0,395 | 44,1 | [57] |
| | 715 - 940 | M | 0,27 | 43,7 | [58] |
| 99,99% | 740 - 950 | P | 0,09 | 42,0 | [59] |
| 99,95% | 619 - 914 | P | 1,27 | 46,8 | [60] |
| | 720 - 855 | P | 1,00 | 46,0 | [61] |

* Argent Johnson-Matthey

** Argent Handy and Harmon

** Echantillon monocristallin

* Echantillon polycristallin

Comme on peut le voir dans le TABLEAU III-2 les paramètres de diffusion en volume que nous obtenons entre 600 et 907 °C sont en bon accord avec les valeurs précédemment trouvées par différents auteurs. On peut d'autre part noter que ces paramètres rendent bien compte des résultats expérimentaux jusqu'à 600 °C, ce qui permet de penser que, jusqu'à cette température, le mécanisme d'autodiffusion en volume prépondérant est un mécanisme lacunaire : en effet, la somme des énergies de formation et de migration d'une lacune dans l'argent, qui a pu être calculée et déterminée expérimentalement, est de 45 kcal/at.g.

### I-3 CONCLUSION

Notre technique de découpage des échantillons permet donc d'obtenir des coefficients de diffusion relativement faibles ($10^{-13}$ $cm^2.s^{-1}$) avec une bonne précision, même si l'on ne peut suivre la pénétration du traceur que sur $30.10^{-4}$ cm.

Elle présentera donc un certain intérêt pour des études de diffusion relative à des solutés très lents surtout lorsque les traceurs ont des périodes faibles.

## II - HETERODIFFUSION ET SOLUBILITE DU FER DU COBALT ET DU RUTHENIUM

Pour étudier la diffusion d'éléments très peu solubles, nous nous sommes placés dans des conditions expérimentales telles que la quantité de traceur déposée soit supérieure à celle qui doit pénétrer dans l'échantillon. Dans ces conditions, nous avons pu déterminer les solubilités des différents solutés. Nous présenterons donc, dans ce paragraphe, les résultats relatifs à la diffusion en volume et à la solubilité du fer, du cobalt et du ruthénium dans le cuivre et l'argent.

## II - 1 RESULTATS

### II - 1 . 1 Solubilité

En étudiant la diffusion du fer, du cobalt et du ruthénium de la manière précédemment décrite, nous avons pu atteindre la solubilité de ces éléments dans l'argent et le cuivre. En effet, à chaque température, la quantité $A_o$ déterminée par extrapolation des courbes de pénétration est proportionnelle à la solubilité du soluté. Il suffit donc d'un étalonnage reliant la quantité de traceur au nombre d'impulsions détectées pour avoir la solubilité maximale $C_o$ à la température considérée.

Connaissant l'activité spécifique et l'activité volumique du traceur, on peut atteindre le poids de soluté actif dont on dispose dans la cellule électrolytique. En effectuant une prise de 1 $cm^3$ par exemple dans cette cellule et moyennant diverses dilutions, on peut tracer la courbe correspondant au nombre d'impulsions détectées en fonction de la quantité de traceur. Cet étalonnage est fait dans des conditions de comptage identiques à celles déja décrites pour l'obtention des courbes de pénétration. Pour chaque soluté, il est réalisé à chaque arrivage de traceur. L'étude du système argent-cobalt a nécessité deux lots de traceurs, celle du ruthénium dans le cuivre trois, et celle du fer dans l'argent cinq. Les radioéléments nous sont fournis par le C.E.A. Cet organisme donne les activités spécifiques et volumiques à ± 5%.

Afin de contrôler ces données nous avons fait un deuxième type d'étalonnage. Nous avons utilisé comme traceur un mélange soluté actif-soluté inactif où la concentration en élément inactif (parfaitement connue) était quinze fois supérieure à celle de l'élément actif. Ce deuxième étalonnage concorde avec le premier à 5% près environ ; c'est à dire que, à 5% près, à $10^{-6}$ gramme de soluté par exemple correspondent N impulsions pour le traceur pur et N/15 pour le traceur dilué. Certaines expériences à haute température sur la solubilité du cobalt dans l'argent et du ruthénium dans le cuivre ont pu être effectuées à partir de ces traceurs dilués; les solubilités trouvées sont en bon accord avec celles obtenues sans diluer le radioélément(TABLEAUX III - 4 et III - 5 )

Nous avons rassemblé dans les TABLEAUX III - 3, III - 4 et III-- 5 l'ensemble des résultats obtenus pour l'étude des solubilités du fer dans l'argent, du cobalt dans l'argent et du ruthénium dans le cuivre. L'étude du système argent-ruthénium n'a pu être effectuée : les coefficients de diffusion et les solubilités sont en effet trop faibles. Néanmoins on a pu évaluer la solubilité à 920 °C : elle est de l'ordre de $10^{-4}$ at %. Nous estimerons à 15% l'erreur qui entache nos mesures.

TABLEAU III - 3

VARIATION DE LA SOLUBILITE DU FER DANS L'ARGENT AVEC LA TEMPERATURE

| TEMPERATURE (°C) | SOLUBILITE (at %) | TEMPERATURE (°C) | SOLUBILITE (at %) |
|---|---|---|---|
| 920* | $73 . 10^{-4}$ | 722 | $3,8 . 10^{-4}$ |
| 875 | $35 . 10^{-4}$ | 702 | $3,2 . 10^{-4}$ |
| 846 | $26 . 10^{-4}$ | 702 | $2,7 . 10^{-4}$ |
| 812 | $15 . 10^{-4}$ | 697* | $3,4 . 10^{-4}$ |
| 784 | $9 . 10^{-4}$ | 697 | $2,5 . 10^{-4}$ |
| 778 | $8 . 10^{-4}$ | 679 | $2,3 . 10^{-4}$ |
| 733 | $3,6.10^{-4}$ | 647 | $3 . 10^{-4}$ |

TABLEAU III - 4

VARIATION DE LA SOLUBILITE DU COBALT DANS L'ARGENT AVEC LA TEMPERATURE

| TEMPERATURE (°C) | SOLUBILITE (at%) | TEMPERATURE (°C) | SOLUBILITE (at%) |
|---|---|---|---|
| 941 | $80 . 10^{-4}$ | 789 | $17 . 10^{-4}$ |
| 924* | $71 . 10^{-4}$ | 770 | $11 . 10^{-4}$ |
| 900 | $66 . 10^{-4}$ | 754 | $12 . 10^{-4}$ |
| 881* | $54 . 10^{-4}$ | 739 | $11 . 10^{-4}$ |
| 869* | $40 . 10^{-4}$ | 712 | $9 . 10^{-4}$ |
| 850 | $33 . 10^{-4}$ | 689 | $5,6.10^{-4}$ |
| 832 | $29 . 10^{-4}$ | 640 | $3,6.10^{-4}$ |
| 799 | $23 . 10^{-4}$ | 600 | $2 . 10^{-4}$ |

TABLEAU III 5

VARIATION DE LA SOLUBILITE DU RUTHENIUM DANS LE CUIVRE AVEC LA TEMPERATURE

| TEMPERATURE (°C) | SOLUBILITE (at%) | TEMPERATURE (°C) | SOLUBILITE (at%) |
|---|---|---|---|
| 1062* | $162 . 10^{-4}$ | 948 | $63 . 10^{-4}$ |
| 1033 | $122 . 10^{-4}$ | 894 | $45 . 10^{-4}$ |
| 1020* | $123 . 10^{-4}$ | 857 | $35 . 10^{-4}$ |
| 1003 | $100 . 10^{-4}$ | 848 | $27 . 10^{-4}$ |
| 984 | $88 . 10^{-4}$ | 833 | $27 . 10^{-4}$ |
| 980 | $78 . 10^{-4}$ | 807 | $24 . 10^{-4}$ |
| 955 | $70 . 10^{-4}$ | 800 | $17 . 10^{-4}$ |

* Expériences effectuées sous courant d'argon purifié

* Expériences effectuées à partir de traceurs dilués

Nous pouvons remarquer que les résultats sont identiques sous hydrogène ou sous argon purifié. Pour les trois systèmes étudiés, les solubilités mutuelles métaux nobles - métaux de transition sont très faibles ; on peut alors montrer que la solubilité peut être exprimée en fonction de la température par :

$$C_o = \exp(\Delta s/k) \cdot \exp(-\Delta h/kT)$$

La courbe $\log C_o = f(1/T)$ permet donc d'atteindre $\Delta h$, enthalpie partielle du soluté et $\Delta s$, entropie partielle d'excès. $\Delta h$ représente la chaleur absorbée par le système quand un atome de soluté est dissous dans le solvant, et $\Delta s$ correspond à la variation d'entropie accompagnant la dissolution d'un atome de soluté compte non tenu de l'entropie de configuration du soluté dans une solution idéale. Les solutions solides que nous étudions étant très diluées, $\Delta s$ correspond donc à une entropie intrinsèque de l'impureté considérée comme un défaut ponctuel, le terme prépondérant étant une entropie de vibration.

Nous avons tracé sur les FIGURES 9, 10 et 11, les courbes $\log C_o = f(1/T)$ pour les trois systèmes étudiés. Aux erreurs expérimentales près, nous obtenons bien trois droites sauf aux basses températures pour le système argent-fer.

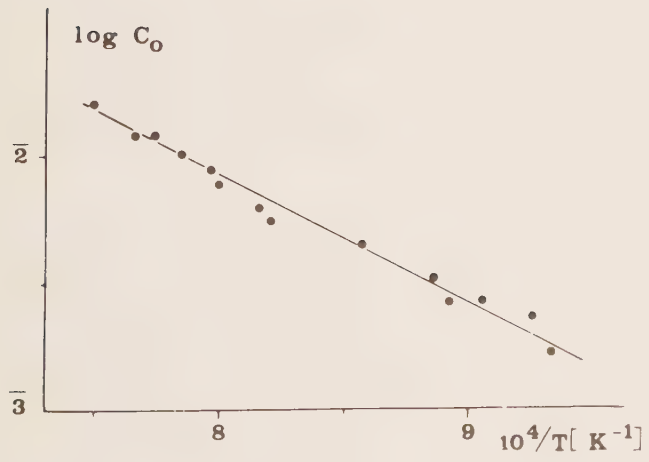



FIGURE 9

VARIATION DE LA SOLUBILITE DU RUTHENIUM DANS LE CUIVRE AVEC LA TEMPERATURE

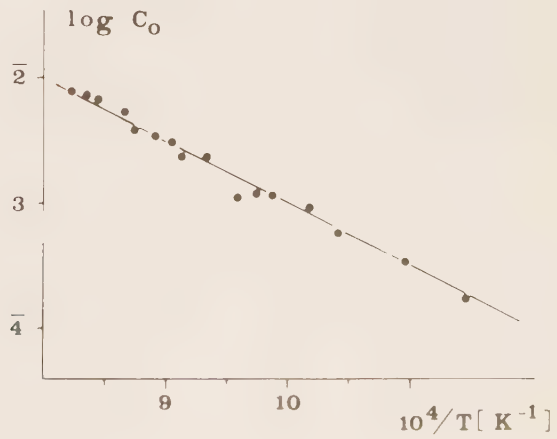



FIGURE 10

VARIATION DE LA SOLUBILITE DU COBALT DANS L'ARGENT AVEC LA TEMPERATURE

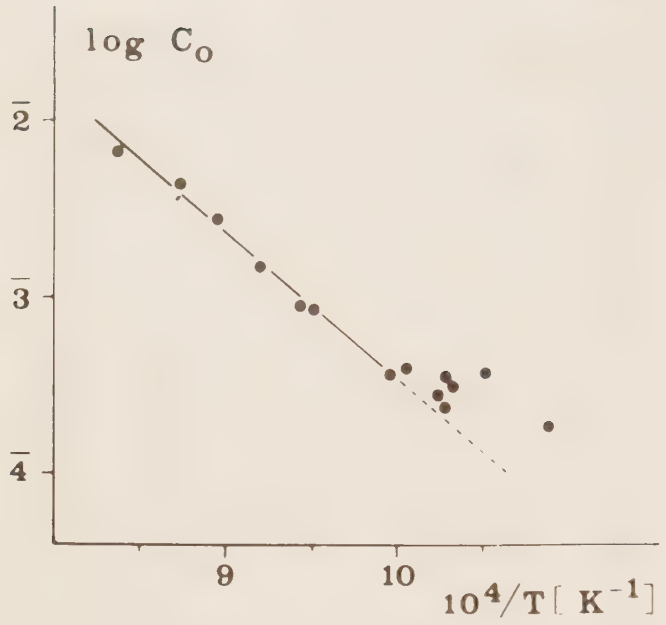



FIGURE 11

VARIATION DE LA SOLUBILITE DU FER DANS L'ARGENT AVEC LA TEMPERATURE

Nous avons reporté dans le TABLEAU III-6 les valeurs de $\Delta h/k$ et $\Delta s/k$ relatives aux trois systèmes que nous avons étudiés.

TABLEAU III-6

| SOLVANT | SOLUTE | $\Delta s/k$ | $\Delta h/k$ (K) |
|---|---|---|---|
| Argent | Fer | 6,4 ± 0,8 | 19000 ± 1000 |
| | Cobalt | -0,1 ± 0,5 | 11500 ± 600 |
| Cuivre | Ruthénium | 0,3 ± 0,6 | 12000 ± 1000 |

Entre 650 et 720 °C, la solubilité du fer dans l'argent varie entre $2.10^{-4}$ et $3,5.10^{-4}$ at %. Ce phénomène peut être expliqué si l'on pense que cette quantité de fer correspond à celle signalée comme impureté dans le métal que nous utilisons. Nous avons pu vérifier cette hypothèse en étudiant à 700 °C la solubilité du fer 59 dans un échantillon d'argent préalablement saturé en fer inactif à 900 °C. Aux erreurs expérimentales près, nous avons trouvé pour cet échantillon une solubilité apparente voisine de celle obtenue à 900 °C dans les échantillons d'argent pur. Nous remarquons donc que notre technique conduit à des résultats erronés si le métal de départ contient déja à l'état de précipités une quantité non négligeable d'impuretés qui, du fait de l'échange isotopique, interviennent dans l'évaluation de la solubilité.

### II - 1 . 2 Hétérodiffusion en volume

Dans l'argent, la diffusion du fer et du cobalt a été étudiée entre 600 et 940 °C. Dans le cuivre, la diffusion du ruthénium a été suivie entre 800 et 1062 °C, celle du fer entre 732 et 1024 °C. Quelques expériences de diffusion du fer dans l'argent ont été faites sous argon purifié. Toutes les autres, pour les quatre solutés, ont été effectuées sous courant d'hydrogène purifié.

En effectuant des expériences caractérisées par des temps de traitement tels que l'expression $\sqrt{D_v.t}$ soit supérieure à la distance moyenne L séparant deux dislocations, nous avons toujours obtenu, quels que soient le système et la température, des courbes de pénétration typiques d'une cinétique en volume. On peut ainsi remarquer sur les FIGURES 12, 13, 14 et 15 que :

- pour les systèmes où le soluté est peu soluble, on obtient des courbes de pénétration qui peuvent s'interpréter au moyen de la relation <II-2> : en coordonnées gausso-arithmétiques les courbes $C/C_o = f(x)$ sont des droites,
- pour le système cuivre-fer, les courbes de pénétration expérimentales peuvent être interprétées au moyen de la relation <II-1> : les courbes $\log C = f(x^2)$ sont des droites.

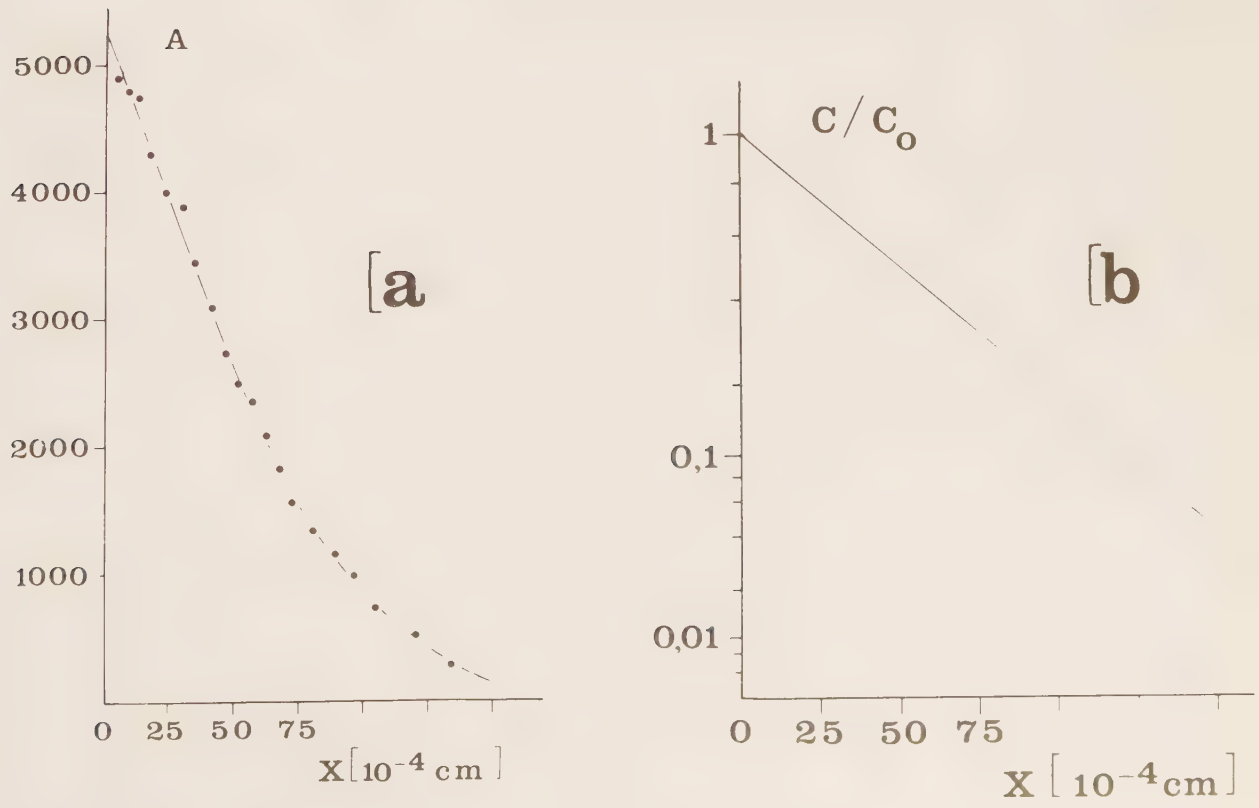



FIGURE 12

COURBES DE PENETRATION DU FER 59 DANS L'ARGENT

( T = 697 °C - t = 185 heures )

a) Courbe expérimentale A = f(x)

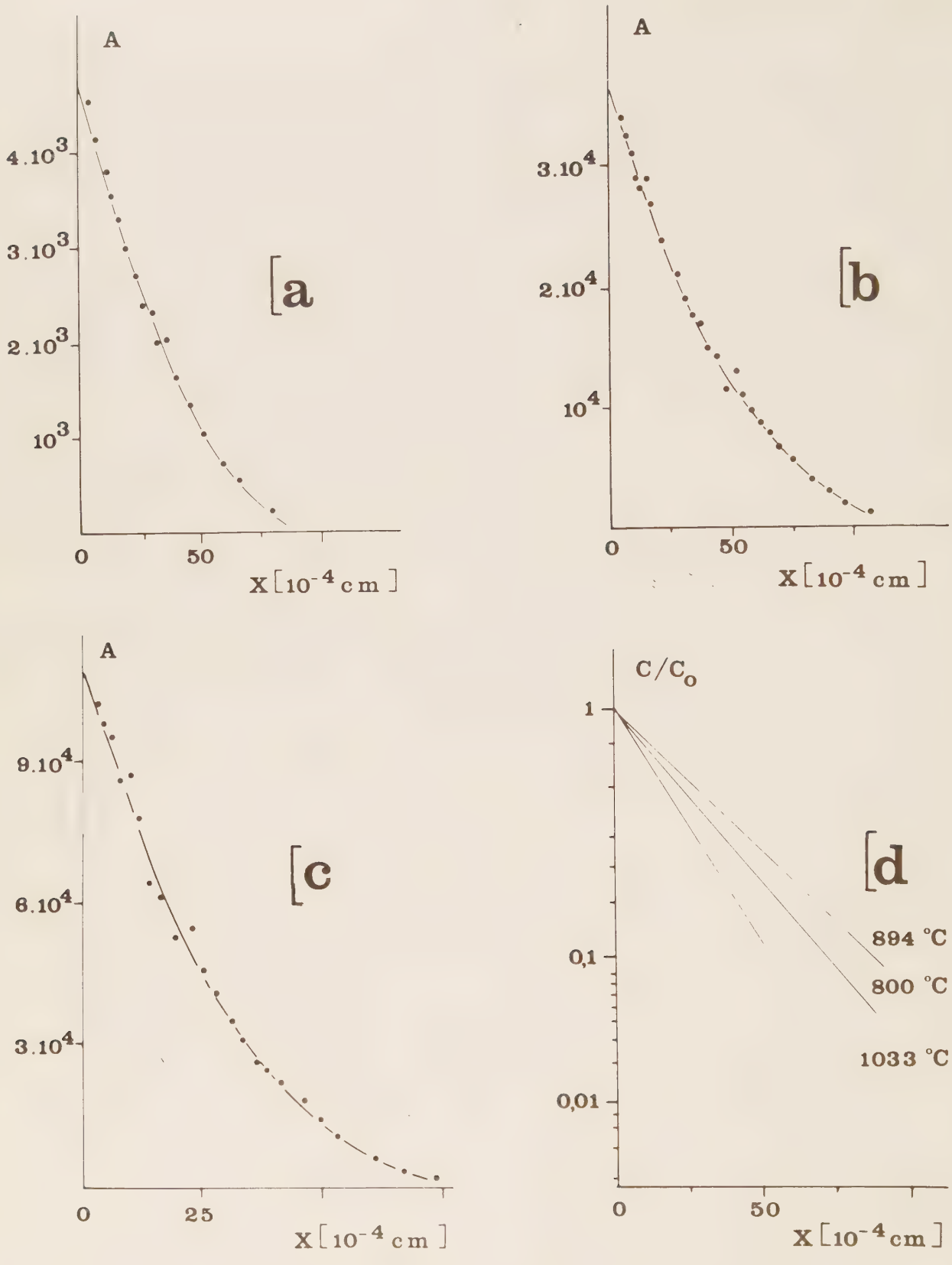



FIGURE 13

COURBES DE PENETRATION DU RUTHENIUM 103 DANS LE CUIVRE

a) Courbe expérimentale ( T = 800 °C - t = 601 h )

b) Courbe expérimentale ( T = 894 °C - t = 107 h )

c) Courbe expérimentale ( T = 1033 °C - t = 3 h )

d) Courbes en coordonnées gausso-arithmétiques

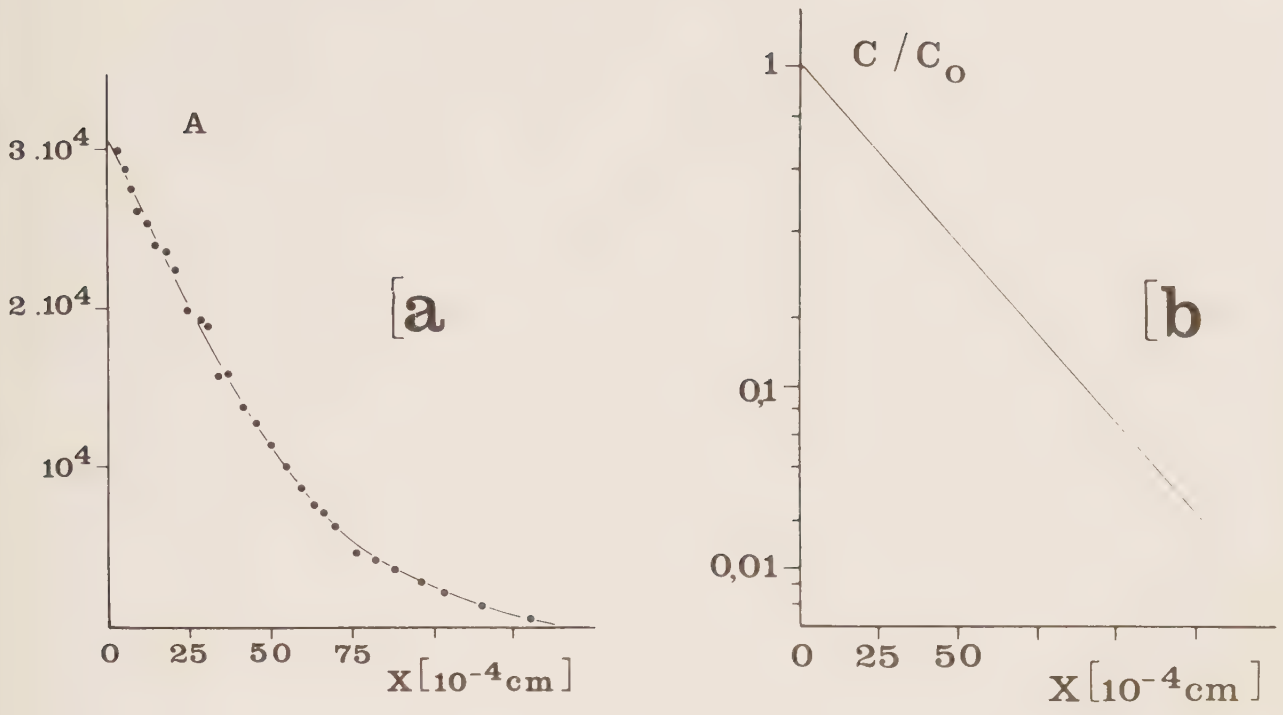



FIGURE 14

COURBES DE PENETRATION DU COBALT 60 DANS L'ARGENT

( T = 739 °C - t = 61 heures )

a) Courbe expérimentale A = f(x)

b) Courbe $C/C_0 = f(x)$ en coordonnées gausso-arithmétiques

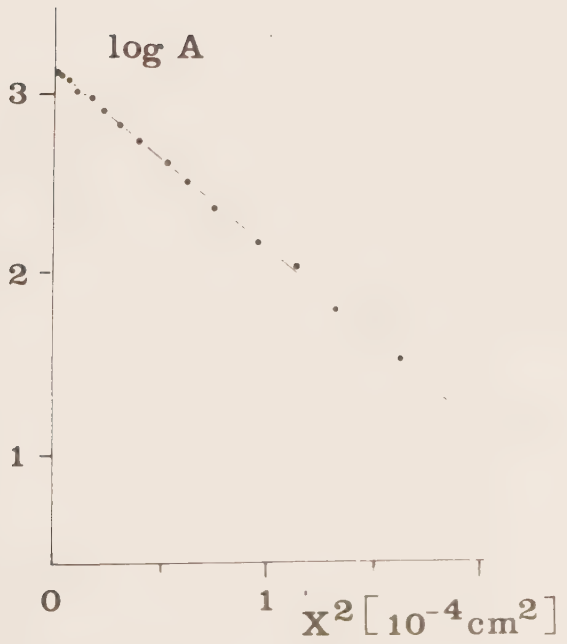



FIGURE 15

COURBE DE PENETRATION DU FER 59 DANS LE CUIVRE

( T = 770 °C - t = 115 heures )

Les valeurs des coefficients de diffusion sont reportées dans les TABLEAUX III - 7 , III - 8 , III - 9 et III - 10

TABLEAU III - 7

VARIATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DU FER DANS L'ARGENT EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

| TEMPERATURE (°C) | TEMPS (h) | COEFFICIENT ($cm^2.s^{-1}$) | TEMPERATURE (°C) | TEMPS (h) | COEFFICIENT ($cm^2.s^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 932 | 2 | $3,9 . 10^{-9}$ | 812 | 27 | $4 . 10^{-10}$ |
| 920 * | 2 | $3,1 . 10^{-9}$ | 784 | 65 | $2,3 . 10^{-10}$ |
| 907 | 2,5 | $2,6 . 10^{-9}$ | 778 | 50 | $2,2 . 10^{-10}$ |
| 897 | 2 | $2,2 . 10^{-9}$ | 745 | 48 | $1,1 . 10^{-10}$ |
| 895 | 13 | $1,8 . 10^{-9}$ | 745 * | 48 | $1 . 10^{-10}$ |
| 895 | 6 | $1,9 . 10^{-9}$ | 733 | 62 | $7,3 . 10^{-11}$ |
| 895 * | 6 | $1,9 . 10^{-9}$ | 722 | 81 | $6,3 . 10^{-11}$ |
| 875 | 20 | $1,2 . 10^{-9}$ | 702 | 13 | $4,2 . 10^{-11}$ |
| 874 | 20 | $1,3 . 10^{-9}$ | 702 | 167 | $4,3 . 10^{-11}$ |
| 866 | 28 | $1,1 . 10^{-9}$ | 697 * | 185 | $3,8 . 10^{-11}$ |
| 857 * | 65 | $1 . 10^{-9}$ | 697 | 185 | $3,6 . 10^{-11}$ |
| 857 * | 74 | $9 . 10^{-10}$ | 679 | 213 | $2,6 . 10^{-11}$ |
| 850 | 17 | $9 . 10^{-10}$ | 647 | 317 | $1,3 . 10^{-11}$ |
| 846 | 13 | $8 . 10^{-10}$ | | | |

TABLEAU III - 8

VARIATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DU COBALT DANS L'ARGENT EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

| TEMPERATURE (°C) | TEMPS (h) | COEFFICIENT ($cm^2.s^{-1}$) | TEMPERATURE (°C) | TEMPS (h) | COEFFICIENT ($cm^2.s^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 941 | 1,5 | $3,7 . 10^{-9}$ | 789 | 19 | $1,9 . 10^{-10}$ |
| 924 | 1 | $2,7 . 10^{-9}$ | 770 | 36 | $1,3 . 10^{-10}$ |
| 900 | 2 | $1,7 . 10^{-9}$ | 754 | 38 | $9,5 . 10^{-11}$ |
| 881 | 2,5 | $1,2 . 10^{-9}$ | 739 | 61 | $7,2 . 10^{-11}$ |
| 869 | 3 | $9,5 . 10^{-10}$ | 712 | 102 | $3,5 . 10^{-11}$ |
| 850 | 5 | $6,6 . 10^{-10}$ | 689 | 143 | $2,0 . 10^{-11}$ |
| 832 | 8,5 | $4,8 . 10^{-10}$ | 640 | 495 | $5,8 . 10^{-12}$ |
| 799 | 16 | $2,2 . 10^{-10}$ | 600 | 648 | $1,6 . 10^{-12}$ |

* expériences effectuées sous courant d'argon purifié

TABLEAU III - 9

VARIATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DU RUTHENIUM DANS LE CUIVRE AVEC LA TEMPERATURE

| TEMPERATURE (°C) | TEMPS (h) | COEFFICIENT ($cm^2 . s^{-1}$) | COEFFICIENT * ($cm^2 . s^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1062 | 11 | $8,4 . 10^{-10}$ | |
| 1033 | 3 | $4,5 . 10^{-10}$ | |
| 1020 | 19 | $3,9 . 10^{-10}$ | |
| 1015* | 30 | $3,3 . 10^{-10}$ | |
| 1003 | 5 | $2,7 . 10^{-10}$ | |
| 984 | 18 | $1,8 . 10^{-10}$ | |
| 980 | 40 | $1,7 . 10^{-10}$ | |
| 955 | 16 | $1,1 . 10^{-10}$ | |
| 948 | 37 | $9,2 . 10^{-11}$ | |
| 894 | 107 | $3,6 . 10^{-11}$ | |
| 857 | 160 | $1,7 . 10^{-11}$ | $1,6 . 10^{-11}$ |
| 857** | 160 | $1,4 . 10^{-11}$ | |
| 848 | 357 | $1,4 . 10^{-11}$ | |
| 833 | 278 | $1 . 10^{-11}$ | |
| 807 | 417 | $5,2 . 10^{-12}$ | $5 . 10^{-12}$ |
| 800 | 601 | $4,5 . 10^{-12}$ | |

TABLEAU III 10

VARIATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DU FER DANS LE CUIVRE AVEC LA TEMPERATURE

| TEMPERATURE (°C) | TEMPS (h) | COEFFICIENT ($cm^2 . s^{-1}$) |
|---|---|---|
| 1024 | 2 | $3,1 . 10^{-9}$ |
| 909 | 24 | $4 . 10^{-10}$ |
| 876 | 18 | $2,3 . 10^{-10}$ |
| 826 | 25 | $8,7 . 10^{-11}$ |
| 770 | 115 | $2,6 . 10^{-11}$ |
| 732 | 377 | $1,1 . 10^{-11}$ |

* Coefficients de diffusion déterminés sur le même échantillon en détectant l'activité résiduelle du cristal ( Méthode de Gruzin généralisée )

* Expérience effectuée dans les conditions d'application de la relation <II-1>

* * Expérience effectuée dans les conditions d'application de la relation <II-6>. Le coefficient est alors déterminé á partir de la relation <II-1>

L'étude du système cuivre-fer n'a pu être effectuée aux températures inférieures à 732 °C. En effet, la courbe de pénétration relative à une expérience effectuée à 688 °C pendant 22 jours ( FIGURE 16 ) ne peut être interprétée à partir de la relation <II-1> :

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp(-x^2/4Dt)$$

Dans ces conditions, on ne peut déterminer un coefficient de diffusion précis.

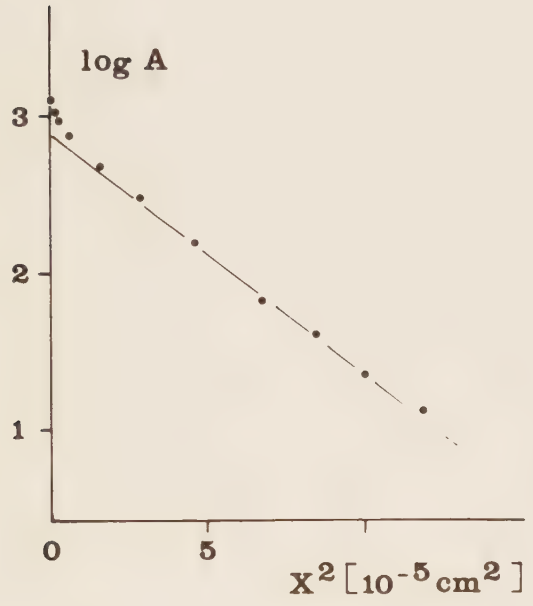



FIGURE 16
COURBE DE PENETRATION DU FER 59
DANS LE CUIVRE ( T = 688 °C - t = 22 jours )

Nous avons aussi reporté dans le TABLEAU III-9 les coefficients de diffusion obtenus pour le système cuivre-ruthénium en utilisant la méthode de Gruzin généralisée : les résultats sont en bon accord avec ceux trouvés en comptant les différentes couches de métal dissous.

Les courbes log D = f(1/T) pour les quatre solutés ont été tracées sur les FIGURES 17, 18, 19 et 20 . Les paramètres qui régissent la diffusion en volume de ces quatre éléments sont regroupés dans le TABLEAU III-11 . Les valeurs de Q et $D_o$ ont été déterminées par la méthode des moindres carrés. Nous avons cependant estimé graphiquement à ±1000 cal/at.g l'erreur sur les énergies d'activation.

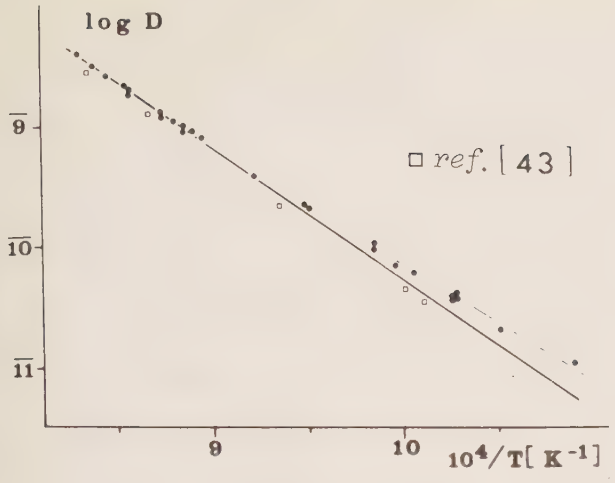



FIGURE 17

VARIATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DU FER DANS L'ARGENT AVEC LA TEMPERATURE -

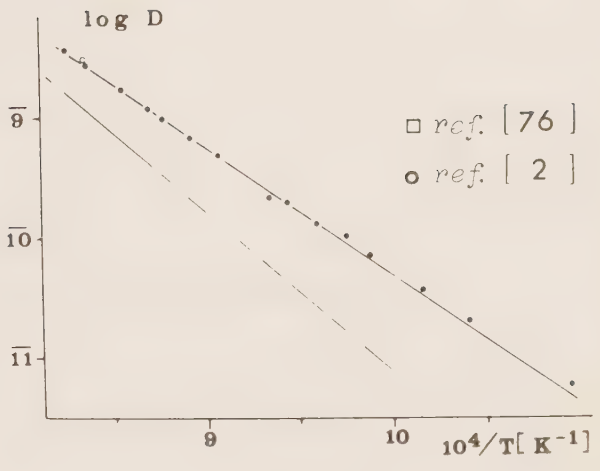



FIGURE 18

VARIATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DU COBALT DANS L'ARGENT AVEC LA TEMPERATURE

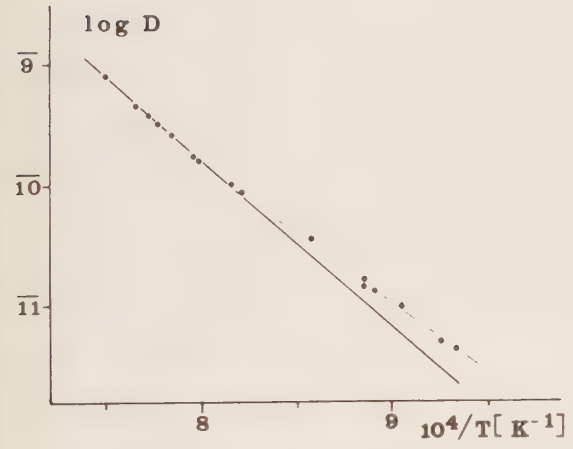



FIGURE 19

VARIATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DU RUTHENIUM DANS LE CUIVRE AVEC LA TEMPERATURE

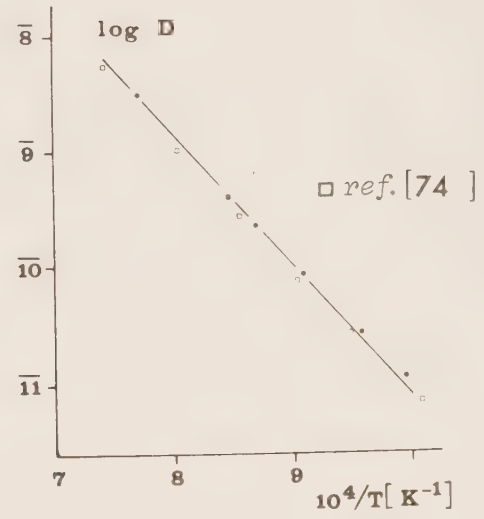



FIGURE 20

VARIATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DU FER DANS LE CUIVRE AVEC LA TEMPERATURE

TABLEAU III - 11

| SOLVANT | SOLUTE | TEMPERATURE (°C) | Q (kcal/at.g) | $D_o$ ($cm^2.s^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| Argent | Fer | 800 - 932 | 49,04 | 2,6 |
| | Cobalt | 700 - 941 | 48,75 | 1,9 |
| Cuivre | Fer | 732 - 1024 | 51,50 | 1,3 |
| | Ruthénium | 948 - 1062 | 61,50 | 8,5 |

## II - 2 DISCUSSION

### II - 2 . 1 Solubilité

● *COMPARAISON DE NOS RESULTATS AVEC LES ETUDES ANTERIEURES .*

Les solubilités du fer et du cobalt dans l'argent ont été étudiées au moyen de méthodes magnétiques. TAMMANN et Coll [63] indiquent des solubilités du fer dans l'argent de $4.10^{-4}$ à $6.10^{-4}$ at %. Ces auteurs obtiennent d'autre part une solubilité de $4.10^{-4}$ à $7.10^{-4}$ at % pour le cobalt dans l'argent [64]. La seule étude rapportée dans la littérature pour le système cuivre-ruthénium fait état d'une solubilité très faible [65].

Nous pensons que la présence de traces d'oxygène dans les atmosphères de recuit pourrait expliquer les très faibles solubilités signalées dans les études antérieures. Cette hypothèse semble confirmée par des expériences que nous avons effectuées sous argon U non purifié et sous oxygène [66]. Cette étude montre que les solubilités du fer et du cobalt sont nettement diminuées par des traces d'oxygène. Ainsi, à 910 °C sous courant d'argon U non purifié, la solubilité du fer dans l'argent est de $5,5.10^{-4}$ at % environ. Ce gaz ne contient pourtant qu'une très faible proportion d'oxygène ($5.10^{-6}$ environ). A la même température, si le traitement thermique est effectué à l'air, la solubilité tombe à $10^{-4}$ at %.

● *APPLICATION DES PRINCIPES DE HUME-ROTHERY AUX SYSTEMES ETUDIES*

HUME-ROTHERY a étudié en détail les facteurs qui contribuent à fixer les domaines de solubilité d'un élément dans un autre [67]. On peut citer le type de structure cristalline des éléments alliés, la grosseur relative des atomes, l'électronégativité relative des éléments et la concentration en électrons de valence. Afin de pouvoir situer les systèmes que nous avons étudiés par rapport aux principes de Hume-Rothery, nous avons rappelé dans le TABLEAU III - 12 nos résultats et ceux relatifs aux systèmes cuivre-fer et cuivre-cobalt

Nous avons d'autre part calculé le facteur de taille $\eta_a$ des solutés pour les différents systèmes (cf. *ANNEXE 3* ).

D'une manière générale, la solubilité des éléments de transition d'une même série dans un métal noble ne varie pas d'une manière uniforme. Elle est minimale pour les éléments de transition situés au milieu de la série ; dans ces éléments, les liaisons sont réalisées à l'aide d'un pourcentage élevé d'orbitales d et ce type de liaison est trés différent des liaisons existant dans les métaux nobles.

TABLEAU III - 12

| SOLVANT | SOLUTE | $\eta_a^*$ | TEMPERATURE (°C) | SOLUBILITE (at%) |
|---|---|---|---|---|
| Argent | Fer | - 0,12 | 730 - 920 | $3,6.10^{-4}$ à $73.10^{-4}$ |
| | Cobalt | - 0,13 | 600 - 940 | $2 .10^{-4}$ à $80.10^{-4}$ |
| | Ruthénium | - 0,07 | 920 | quelques $10^{-4}$ |
| Cuivre | Fer* | - 0,01 | 700 - 1083 | 0,35 à 4,3 |
| | Cobalt* | - 0,02 | 700 - 1070 | 1 à 4,5 |
| | Ruthénium | + 0,05 | 800 - 1063 | $0,17.10^{-2}$ à $1,6.10^{-2}$ |

Le TABLEAU III - 12 nous permet de faire les remarques suivantes :

► nous trouvons pour les systèmes argent-fer et argent-cobalt des solubilités voisines ; c'est aussi ce que l'on observe pour les systèmes cuivre-fer et cuivre-cobalt.

► Les solubilités du fer et du cobalt dans l'argent sont nettement inférieures à celles de ces mêmes éléments dans le cuivre. Ceci peut être expliqué par les facteurs de taille. Ils sont de l'ordre de 13% pour le fer et le cobalt dans l'argent : ils peuvent donc être considérés comme défavorables.

► Dans les métaux nobles, le ruthénium a des solubilités plus faibles que le fer. Ceci peut être expliqué par un pourcentage plus élevé d'électrons d qui participent aux liaisons.

► le fait que la solubilité du ruthénium soit plus forte dans le cuivre que dans l'argent peut être expliqué par un facteur de taille plus favorable dans le premier cas.

● *INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA SOLUBILITE DES DIVERS SYSTEMES ETUDIES .*

Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux qui existent pour diverses solutions solides, nous avons reporté dans le TABLEAU III - 13 les valeurs que FREEDMAN et Coll [68] ont déterminées à partir de diverses études.

---

* Le facteur de taille $\eta_a$ est calculé au moyen de la relation <A III - 2>

* Les solubilités de ces éléments dans le cuivre sont celles obtenues par TAMMAN [69]

TABLEAU III - 13

| SOLVANT | SOLUTE | $\eta_a$ | $\Delta s/k$ | $\Delta h/k$ (K) | REFERENCES |
|---|---|---|---|---|---|
| Argent | Fer | - 0,12 | 6,4 | 19000 | * |
| | Cobalt | - 0,13 | - 0,1 | 11500 | * |
| | Nickel | - 0,13 | - 1,1 | 4530 | [69] |
| Cuivre | Fer | - 0,01 | 3 | 8520 | [69] |
| | Cobalt | - 0,02 | 0,64 | 5510 | [69] |
| | Ruthénium | 0,05 | 0,3 | 12000 | * |
| Or | Cobalt | - 0,13 | 2,5 | 5900 | [70] |
| Plomb | Antimoine | - 0,076 | 0,77 | 2170 | [71] |
| | Cadmium | - 0,146 | 0,81 | 2160 | [72] |
| Aluminium | Silicium | - 0,067 | 1,7 | 5120 | [73] |

L'examen du TABLEAU III - 13 montre que la très faible solubilité des solutés étudiés se traduit par une valeur relativement élevée de l'enthalpie de formation de la solution solide correspondante. Cet effet est surtout sensible pour le système argent-fer. On peut cependant remarquer que la dissolution du fer dans le cuivre demande beaucoup plus d'énergie que la dissolution du cobalt dans le cuivre. En ce qui concerne les termes entropiques, on peut noter la très forte valeur pour le système argent-fer.

FREEDMAN [68] avait déja signalé sans pouvoir l'expliquer la valeur élevée de $\Delta s/k$ pour le système cuivre-fer.

Devant la faible précision de nos mesures, nous ne donnerons pas de signification spéciale à la valeur négative du terme entropique obtenue pour le système argent-cobalt.

On peut cependant remarquer que, contrairement au calcul de ZENER fondé sur la théorie élastique, la méthode utilidée par HUNTINGTON et Coll prévoit la possibilité d'une valeur négative pour le terme entropique.

---

* Résultats relatifs au présent travail

### II - 2 . 2 Les paramètres de diffusion en volume

Comme on peut le remarquer sur les FIGURES 17 , 18 , 19 et 20 , les graphiques d'Arrhénius log D = f(1/T) relatifs à l'hétérodiffusion d'éléments de transition peu solubles présentent des courbures positives à des températures relativement hautes.On observe donc,dans les domaines de températures étudiés,la présence de plusieurs mécanismes de diffusion. Sur la portion des diagrammes log D = f(1/T) relative aux hautes températures, nous avons déterminé des paramètres qui sont compatibles avec un mécanisme de diffusion en volume par lacunes.

● *COMPARAISON ENTRE NOS RESULTATS ET LES ETUDES ANTERIEURES*

Afin de les comparer, nous avons regroupé dans le TABLEAU III - 14 nos résultats et ceux obtenus par différents auteurs.

TABLEAU III - 14

PARAMETRES D'HETERODIFFUSION EN VOLUME DANS LE CUIVRE ET L'ARGENT

| SOLVANT | SOLUTE | TEMPERATURE (°C) | Q (kcal/at.g) | $D_o$ ($cm^2.s^{-1}$) | REFERENCES |
|---|---|---|---|---|---|
| Argent | Fer | 718 - 927 | 49,040 | 2,42 | [ 43 ] |
| | | 800 - 932 | 49,036 | 2,64 | * |
| | Cobalt | 745 - 943 | 59,900 | 104 | [ 2 ] |
| | | 700 - 941 | 48,750 | 1,94 | * |
| Cuivre | Fer | 717 - 1056 | 50,950 | 1,01 | [ 43 ] |
| | | 830 - 1074 | 51,800 | 1,40 | [ 74 ] |
| | | 460 - 1070 | 52,000 | 1,36 | [ 75 ] |
| | | 732 - 1024 | 51,500 | 1,30 | * |
| | Ruthénium | 948 - 1062 | 61,500 | 8,50 | * |

Nous pouvons constater que :

► pour le système argent-fer, nos résultats sont en bon accord avec ceux de MULLEN [4 3 ] dans ce domaine de température.

► pour le système argent-cobalt nos mesures sont en bon accord avec

* Résultats relatifs au présent travail

la valeur de LUNDY et Coll (cf. FIGURE 18 ). En revanche, nous obtenons des coefficients de diffusion du cobalt dans l'argent différents de ceux indiqués par HIRONE [ 2 ]. La différence existant entre nos résultats et les siens est d'autant plus marquée que la température diminue ; ceci se traduit par une énergie d'activation très forte et un terme de fréquence trop élevé. Si l'on examine les courbes de pénétration log A = f($x^2$) obtenues par HIRONE, on peut remarquer qu'elles ne sont pas linéaires et que cette anomalie s'accentue lorsque la température diminue. Nous pensons donc (cf. *CHAPITRE II* ) que la détermination des coefficients de diffusion à partir d'une solution de l'équation de Fick de moins en moins applicable, à mesure que la température diminue, est responsable des valeurs trouvées par cet auteur.

► Pour le système cuivre-fer, nous obtenons des résultats identiques à ceux des études antérieures.

● *COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC LES PREVISIONS THEORIQUES EN HETERODIFFUSION*

Comme nous l'avons rappelé dans le *CHAPITRE I* certaines théories essaient de prévoir $\Delta Q$ et le terme de fréquence $D_o$.

□ *Energie d'activation* : Il est difficile d'effectuer des calculs pour les systèmes que nous avons etudiés . En effet:

► soluté et solvant n'appartiennent pas à la même période du tableau périodique,

► les propriétés magnétiques des solutions solides argent- fer et argent-cobalt n'ayant pas été étudiées, on ne connait donc pas le nombre d'électrons magnétiques et on ne pourra pas atteindre les paramètres permettant d'obtenir le potentiel perturbateur V(r).

Nous avons cependant calculé $\Delta Q$ par la méthode de LE CLAIRE pour situer nos résultats par rapport à cette théorie et aux études antérieures effectuées dans les métaux nobles. Le détail de ces calculs est donné dans l' *ANNEXE I* et les valeurs du $\Delta Q$ calculé sont reportées dans le TABLEAU III - 15 pour les systèmes à base d' argent.

On peut remarquer que pour obtenir un accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, il faut prendre z = -0,5 pour le système argent-fer et z = -0,45 pour le système argent-cobalt. Ces valeurs sont assez proches de celles obtenues par LE CLAIRE pour les systèmes cuivre-fer et cuivre-cobalt, ce qui implique des propriétés magnétiques voisines pour les alliages à base de cuivre et d'argent.

TABLEAU III - 15

HETERODIFFUSION DU FER ET DU COBALT DANS L'ARGENT - COMPARAISON ENTRE $\Delta Q_{expérimental}$ et $\Delta Q_{calculé}$

| SOLUTE | z | ΔQ expérimental (kcal/at.g) | ΔQ calculé (kcal/at.g) |
|---|---|---|---|
| Fer | - 0,50 | 3,00 | 3,12 |
| Cobalt | - 0,45 | 2,75 | 2,80 |

□ *Facteur de fréquence* : En toute rigueur, il n'existe aucun modèle pour calculer de façon précise le terme de fréquence relatif à l'hétérodiffusion en volume. Cependant, de nombreux auteurs et en particulier NOWICK [98], ont montré que la relation de corrélation de ZENER [77]

$$D_o = a^2 . \nu . \exp \left( \frac{\theta . \lambda . Q}{R . T_F} \right)$$

est en général bien suivie pour les constantes d'hétérodiffusion à dilution infinie. Pour les systèmes à base d'argent que nous avons étudiés, cette relation permet par exemple de calculer :

$D_o$ CALCULE

- $D_o = 2,16\ cm^2.s^{-1}$ système argent-fer
- $D_o = 2,10\ cm^2.s^{-1}$ système argent-cobalt

avec : $a = 4,086\ \mathring{A}$ $\quad \overline{\nu} \simeq \nu_o = 10^{13}\ cm.s^{-1}$

$\lambda = 0,55$ $\quad \theta = 0,45$

On voit donc que ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs expérimentales :

$D_o$ EXPERIMENTAL

- $D_o = 2,6\ cm^2.s^{-1}$ système argent-fer
- $D_o = 1,9\ cm^2.s^{-1}$ système argent-cobalt

## III - CONCLUSION

L'étude de la diffusion d'éléments de transition peu solubles dans le cuivre et l'argent monocristallins,nous a montré que les diagrammes d'Arrhénius log D = f(1/T) relatifs à ces solutés ont une allure différente de celle correspondant à l'autodiffusion de l'argent.Cependant,dans le domaine des hautes températures,les paramètres d'hétérodiffusion Q et $D_o$ peuvent être expliqués dans le cadre des théories actuelles,à l'aide d'un mécanisme lacunaire.

Il faut noter que ces deux résultats ne peuvent être obtenus que si l'on détermine les coéfficients de diffusion en tenant compte de la faible solubilité des solutés,c'est à dire en cherchant des conditions expérimentales telles que les courbes de pénétration des traceurs puissent être interprétées par une solution simple de la deuxième équation de Fick à toute température.

*QUATRIEME CHAPITRE*

# DIFFUSION DANS LES DISLOCATIONS

*Nous montrerons dans ce chapitre que le réseau de dislocations d'un métal monocristallin peut influencer, à des températures relativement élevées, la cinétique de diffusion en volume d'éléments peu solubles. Nous interprèterons ce phénomène par de fortes interactions dislocation-soluté que nous évaluerons en admettant un mécanisme lacunaire pour la diffusion le long des défauts linéaires.*

# I - INTRODUCTION

Comme nous l'avons rappelé dans le *CHAPITRE UN* , l'influence des dislocations sur la diffusion dans les monocristaux peut se manifester de deux façons suivant les temps de traitement utilisés dans les expériences de diffusion :

- ► les courbes de pénétration sont typiques d'une cinétique en volume et elles conduisent à des coefficients trop élevés,
- ► les courbes de pénétration sont complexes et la première partie seulement correspond à la diffusion en volume.

Nous avons utilisé ces deux possibilités pour déterminer les paramètres de diffusion le long des dislocations. Dans le premier cas, l'énergie d'activation $Q_d$ et le terme de fréquence $D_{od}$ sont obtenus à partir du modèle de HART [ 30 ] ; dans le second cas les coefficients de diffusion le long des dislocations $D_d$ sont calculés à partir des courbes de pénétration par la méthode de BREBEC [32 ] (cf. *ANNEXE 2* ).

Il faut cependant noter que toutes les courbes de pénétration qui ne sont pas caractéristiques d'une cinétique en volume, et tous les graphiques log D = f(1/T) présentant des courbures positives ne doivent pas être attribués à une influence des dislocations jouant le rôle de court-circuit de diffusion. Nous avons donc effectué une étude préliminaire pour savoir si réellement dans notre cas les courbures positives des diagrammes log D = f(1/T) pouvaient être interprétées sur la base du modèle de HART [30 ] . Nous avons ensuite expliqué cette influence des défauts linéaires à haute température par de fortes interactions soluté-dislocation que l'on a tenté d'évaluer en comparant les rapports $D_d/D_v$ relatifs à l'autodiffusion du solvant et à l'hétérodiffusion des solutés. Cette étude a été effectuée, pour des raisons pratiques, sur les systèmes cuivre-ruthénium et cuivre-nickel.

## II - ETUDE PRELIMINAIRE

Des études théoriques récentes [23 à 27] montrent que les variations avec la température de l'énergie et de l'entropie d'activation ne peuvent rendre compte, de façon satisfaisante, d'écarts importants à la loi d'Arrhénius lorsque le mécanisme de diffusion est un mécanisme monolacunaire simple. On peut donc supposer que le phénomène observé est dû à l'intervention simultanée de plusieurs mécanismes de diffusion caractérisés par des énergies d'activation différentes.

Les mécanismes les plus souvent envisagés font intervenir les lacunes, les bilacunes, les interstitiels et les dislocations. La participation des bilacunes au mécanisme de diffusion n'est possible qu'au voisinage du point de fusion, lorsque leur concentration devient importante. Une étude de REIMERS [ 78] a montré que la présence des bilacunes influence l'autodiffusion de l'argent de façon sensible au dessus de 930 °C. D'après cet auteur, la contribution des bilacunes à l'autodiffusion est d'environ 30% au voisinage du point de fusion. Cette estimation est voisine de celle de ROTHMAN et Coll. [62 ] : ces auteurs ont montré récemment, en étudiant l'effet isotopique pour l'autodiffusion de l'argent, que la contribution des bilacunes près du point de fusion devait se situer entre 11 et 45%. Ces défauts complexes ne peuvent donc pas rendre compte des écarts à la loi d'Arrhénius dans les systèmes que nous avons étudiés.

Il semble donc que nos résultats doivent être expliqués par une influence des dislocations. Dans ce cas, les coefficients trop élevés que l'on détermine à partir de courbes typiques d'une cinétique en volume doivent varier avec le taux de dislocations, et l'allure des courbes de pénétration doit évoluer avec le temps de traitement : pour des temps relativement courts, on doit pouvoir séparer la diffusion en volume de la diffusion le long des dislocations et obtenir une courbe " complexe" ; pour des temps plus longs, on doit tendre vers une courbe caractéristique d'une cinétique en volume et déterminer un coefficient D supérieur au coefficient de diffusion en volume $D_v$. C'est ce que nous avons vérifié sur le système cuivre-ruthénium [79 ]

## II - 1 INFLUENCE DU TAUX DE DISLOCATIONS SUR LA VALEUR DES COEFFICIENTS D .

Nous avons étudié simultanément la diffusion du ruthénium, à 792 °C pendant 10 jours, sur deux échantillons de cuivre monocristallin contenant des taux de dislocations différents. Les deux cristaux ont été formés à partir de cuivre 5N fourni par l'A.S.A.R.C.O. Le premier (cristal A) est identique à ceux que nous employons habituellement : il provient de plaquettes monocristallines de 2 mm d'épaisseur et contient $5.10^6$ dislocations par $cm^2$. Le second (cristal B) a été obtenu dans un autre appareillage* sous la forme d'un cylindre de 8 mm de diamètre; il contient $6.10^5$ dislocations par $cm^2$ environ.

Les deux ordres de grandeurs obtenus pour les taux de dislocation laissent penser que le cristal B possede une perfection cristalline supérieure à celle du cristal A.Un examen topographique de ces deux échantillons par la méthode de BERG et BARRETT a confirmé ce résultat.Nous avons obtenu:

► Pour le cristal A: $D = 5,3.10^{-12}\ cm^2.s^{-1}$ soit $\Delta D/D_v = 96\%$

► Pour le cristal B: $D = 3,7.10^{-12}\ cm^2.s^{-1}$ soit $\Delta D/D_v = 37\%$

Ces résultats montrent que les courbures positives que nous obtenons dans les graphiques log D = f(1/T) sont dues à la détermination de coefficients qui sont fonction de l'état cristallin des échantillons.

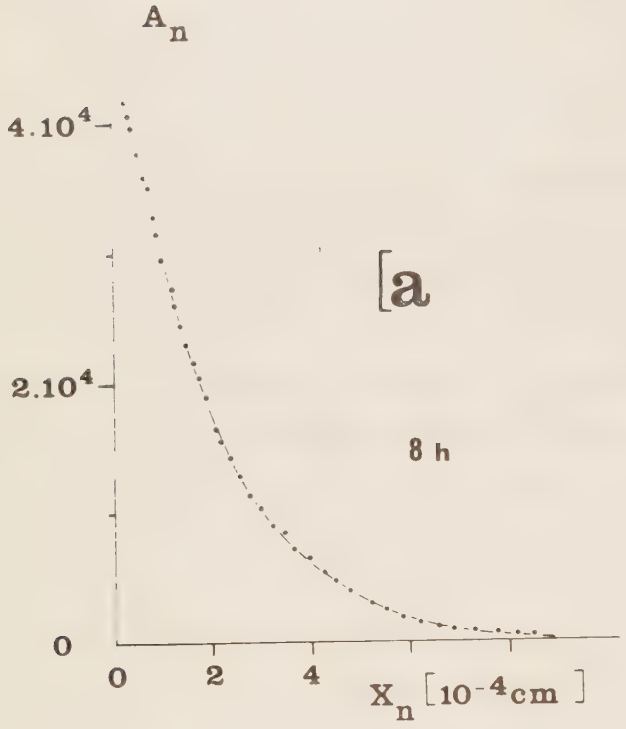
## II - 2 INFLUENCE DU TEMPS DE TRAITEMENT ET DE LA TEMPERATURE SUR LES COURBES DE PENETRATION .

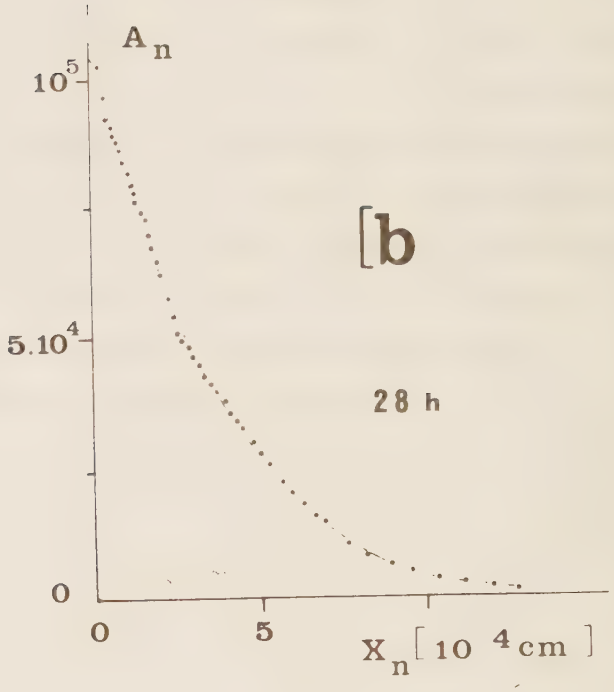
### II - 2 . 1 Températures inférieures á 950 °C

Nous avons effectué à 750 °C une série d'expériences pour des temps de traitement variant entre 6 et 200 heures, ce qui correspond à des valeurs de $\sqrt{D_v.t}$ comprises entre $10^{-4}$ et $7.10^{-4}$ cm. Les courbes de pénétration ont été obtenues en découpant les monocristaux de cuivre par formation d'un film mince de corrosion, puis en comptant l'activité résiduelle des échantillons. Ces courbes ont été reportées sur les FIGURES 21 et 22

---

* Cet échantillon nous a été fourni par J'. PAOLILLO .



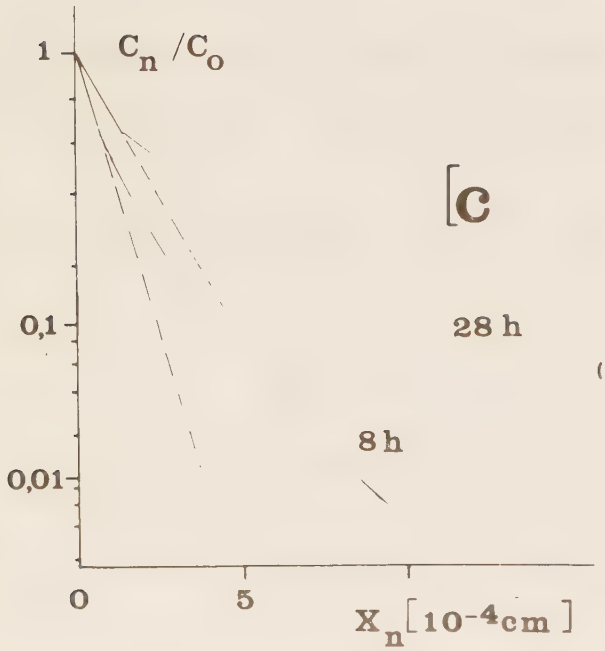




FIGURE 21

COURBES DE PENETRATION DU RUTHENIUM DANS LE CUIVRE

(T = 750 °C)

a) Courbe expérimentale ( t = 8 heures )
b) Courbe expérimentale ( t = 28 heures )
c) Courbes $C_n/C_o = f(x_n)$ en coordonnées gausso-arithmétiqu

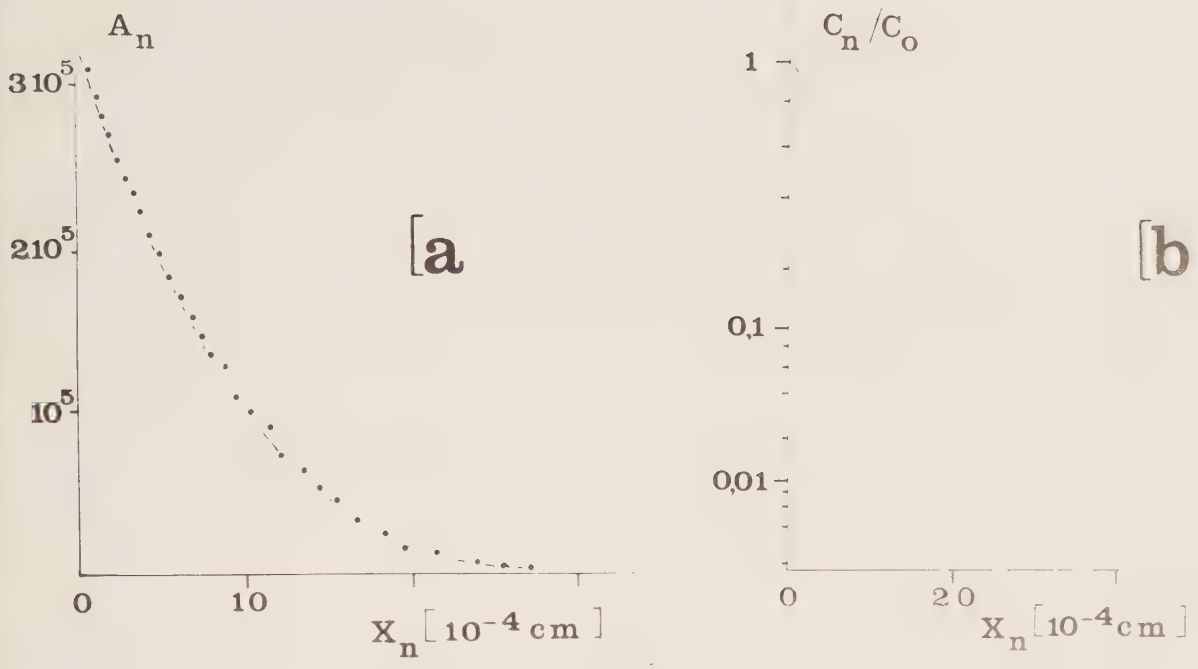



FIGURE 22

COURBES DE PENETRATION DU RUTHENIUM DANS LE CUIVRE

( T = 750 °C - t = 200 heures )

a) Courbe expérimentale $A_n = f(x_n)$

b) Courbe $C_n/C_o = f(x_n)$ en coordonnées gausso-arithmétiques

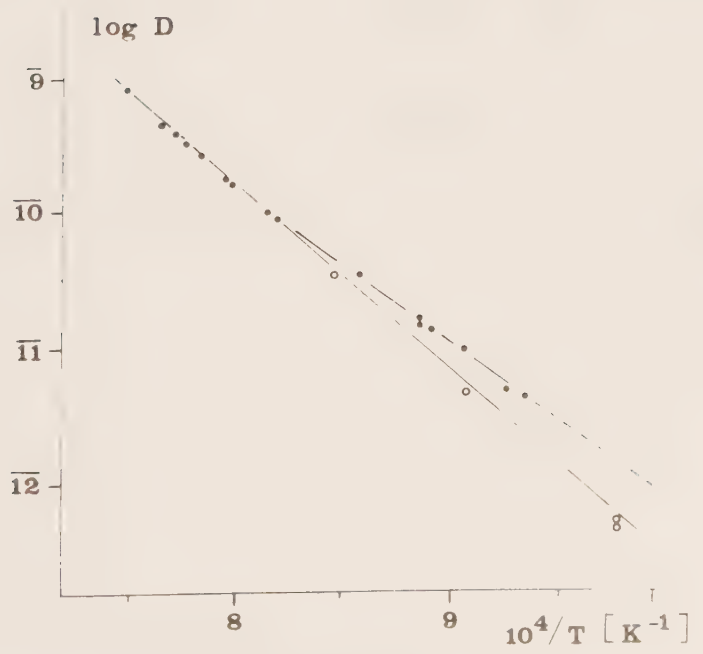



FIGURE 23

VARIATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DU RUTHENIUM DANS LE CUIVRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

- • Valeurs de D déterminées sur les courbes de diffusion de longue durée
- □ Valeur de D déterminée en comptant l'activité résiduelle de l'échantillon - Courbe de pénétration typique d'une cinétique en volume obtenue à 750 °C pour un temps de traitement tel que $\sqrt{D_v \cdot t} > 5 \cdot 10^{-4}$ cm .
- ◦ Valeurs de D déterminées sur la partie initiale des courbes de pénétration obtenues pour des temps de traitement tels que $\sqrt{D_v \cdot t} < 5 \cdot 10^{-4}$ cm

Ces différentes courbes permettent de constater que :

- Pour un temps de traitement de 200 heures ($\sqrt{D_v.t} = 7.10^{-4}$ cm > L) la courbe de pénétration suit une cinétique en volume et permet d'atteindre un coefficient D identique à ceux obtenus dans les expériences de longue durée (FIGURE 22 ).

- Pour les temps de traitement les plus courts, les courbes de pénétration ne suivent pas une loi de diffusion en volume. La première partie permet d'atteindre un coefficient, qui, aux erreurs expérimentales près, correspond à celui extrapolé des hautes températures ( FIGURE 23 ). C'est donc le coefficient de diffusion en volume $D_v$.

Nous avons reporté dans le TABLEAU IV-1 les résultats obtenus à différentes températures.

TABLEAU IV - 1

| TEMPERATURE (°C) | TEMPS (h) | D* ($cm^2.s^{-1}$) | D* ($cm^2.s^{-1}$) | D▲ ($cm^2.s^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 750 | 6 | $5.10^{-13}$ | $7.10^{-13}$ | |
| | 8 | $6.10^{-13}$ | $7.10^{-13}$ | |
| | 28 | $5.10^{-13}$ | $7.10^{-13}$ | |
| | 200 | | $7.10^{-13}$ | $1,5.10^{-12}$ |
| 830 | 5 | $5.10^{-12}$ | $6.10^{-12}$ | |
| 912 | 1 | $3.10^{-12}$ | $4.10^{-12}$ | |

* Coefficients obtenus sur la première partie des courbes de pénétration correspondant à des temps de traitement tels que $\sqrt{D_v . t} < L$

* Coefficients extrapolés des résultats obtenus à haute température

▲ Coefficients déterminés sur une courbe de pénétration typique d'une cinétique en volume obtenue pour des temps de traitement tel que $\sqrt{D_v . t} > l$

On observe toujours :

- des courbes de pénétration typiques d'une cinétique en volume et un coefficient D supérieur à $D_v$, lorsque l'expression $\sqrt{D_v.t}$ est supérieure à $5.10^{-4}$ cm

- des courbes de pénétration qui ne suivent plus une loi caractéristique d'une cinétique en volume, lorsque l'expression $\sqrt{D_v.t}$ est inférieure à $5.10^{-4}$ cm.

### II-2.2 Températures supérieures à 950 °C

La réalisation d'expériences caractérisées par de très faibles valeurs de $\sqrt{D_v.t}$ était difficile dans ce domaine de température. Nous avons cependant effectué deux manipulations à 965 et 970 °C, pendant des temps respectivement égaux à 22 et 18 minutes ce qui correspond à $\sqrt{D_v.t} \simeq 4.10^{-4}$ cm. La montée en température des échantillons a été enregistrée : elle est de l'ordre de 3 minutes ce qui induit sur les coefficients des erreurs par défaut de 10% au maximum. Pour les deux essais les courbes de pénétration suivent la loi de diffusion en volume et les coefficients expérimentaux obtenus :

pour T = 965 °C $\quad D = 1,1.10^{-10}\ cm^2.s^{-1}$

pour T = 970 °C $\quad D = 1,2.10^{-10}\ cm^2.s^{-1}$

sont voisins de ceux que l'on peut calculer à partir de l'expression :

$$D_v = 8,5 \exp(-61500/RT)$$

En effet les calculs donnent :

pour T = 965 °C $\quad D_v = 1,35.10^{-10}\ cm^2.s^{-1}$

pour T = 970 °C $\quad D_v = 1,4.10^{-10}\ cm^2.s^{-1}$

En conclusion, on peut donc penser que les courbures positives des diagrammes d'Arrhénius sont dues à l'influence des dislocations.

Nous allons donc déterminer les paramètres de diffusion le long de ces défauts linéaires

## III - DETERMINATION DES PARAMETRES DE DIFFUSION LE LONG DES DISLOCATIONS

Quelle que soit la méthode employée, les techniques de sectionnement ne permettent pas d'atteindre les coefficients de diffusion le long des dislocations. On obtient seulement un paramètre P lié au coefficient par la relation :

$$P = D_d \cdot S = P_o \cdot \exp(-Q_p/RT)$$

Pour calculer $D_{od}$ et $Q_d$ il faut faire des hypothèses sur la valeur de S (section efficace des dislocations) et sur sa variation avec la température. On suppose en général que la section efficace d'une dislocation $S = \pi r_d^2$ est constante dans tout le domaine de température étudié. Il est actuellement très difficile d'évaluer le rayon $r_d$ ; d'aprés BAUER[80], la zone où s'effectue une diffusion très rapide aurait un rayon effectif de l'ordre de $|b|$ si $\vec{b}$ est le vecteur de Burgers le plus court pour les dislocations coins des métaux c.f.c. ; BALLUFFI[29], qui utilise également cette approximation pour rendre compte de différentes études faites jusqu'à ce jour sur l'autodiffusion dans les dislocations des métaux c.f.c., prend alors $S = 2{,}5.10^{-15}$ cm$^2$. Cependant, certains auteurs ayant estimé S à $3.10^{-13}$ cm$^2$, nous prendrons une valeur moyenne $S = 10^{-14}$ cm$^2$, ce qui implique une longueur de $6.10^{-8}$ cm pour le rayon $r_d$ d'une dislocation. A partir des données expérimentales P, $P_o$ et $Q_p$ nous calculerons donc les coefficients $D_d$ et les paramètres $D_{od}$ et $Q_d$ au moyen des relations :

$$P = 10^{-14} . D_d$$

$$P_o = 10^{14} . D_{od}$$

$$Q_p = Q_d$$

### III - 1 DETERMINATION DE $D_{od}$ ET DE $Q_d$ A PARTIR DES GRAPHIQUES $\log D = f(1/T)$

On utilise dans ce cas le modèle de HART. D'après cet auteur, on mesure aux basses températures, à partir de courbes de pénétration typiques d'une cinétique en volume, un coefficient apparent D tel que :

<IV-1>
$$D = D_v\ (1-g) + D_d \cdot g$$

où g est égal au produit du taux de dislocations par la section efficace S des dislocations.

L'expression <IV-1> peut se mettre sous la forme :

<IV-2>
$$\frac{\Delta D}{D_v} = \frac{D-D_v}{D_v} = g\,\frac{D_d}{D_v} = g\,\frac{D_{od}}{D_{ov}}\,\exp\left(\frac{Q_v-Q_d}{RT}\right)$$

dans la mesure où l'on suppose que la variation de $D_d$ en fonction de la température suit une loi du type "Arrhénius". A partir de l'expression <IV-2> nous avons déterminé les paramètres $D_{od}$ et $Q_d$ relatifs à l'autodiffusion de l'argent ainsi qu'à l'hétérodiffusion du fer dans l'argent et du ruthénium dans le cuivre.

### III - 1 . 1 Autodiffusion de l'argent

Les différentes valeurs de $\Delta D = D - D_v$ ($D_v$ étant obtenu par extrapolation des résultats trouvés à haute température) sont reportées dans le TABLEAU IV-2 et la courbe $\log(\Delta D/D_v) = f(1/T)$ sur la FIGURE 24 .

TABLEAU IV-2

| TEMPERATURE (°C) | D ($cm^2.s^{-1}$) | $D_v$ ($cm^2.s^{-1}$) | $\log(\Delta D/D_v)$ |
|---|---|---|---|
| 470 | $1\ .10^{-13}$<br>$1,1.10^{-13}$ | $3,5\ .10^{-14}$ | 0,28<br>0,32 |
| 500 | $2,3.10^{-13}$<br>$2,4.10^{-13}$ | $1,15.10^{-13}$ | 0<br>0,04 |
| 532 | $5,3.10^{-13}$<br>$5,6.10^{-13}$ | $3,8\ .10^{-13}$ | - 0,40<br>- 0,33 |
| 550 | $8,8.10^{-13}$<br>$9\ .10^{-13}$ | $6,9\ .10^{-13}$ | - 0,52<br>- 0,56 |
| 552 | $9,9.10^{-13}$ | $7,6\ .10^{-13}$ | - 0,52 |

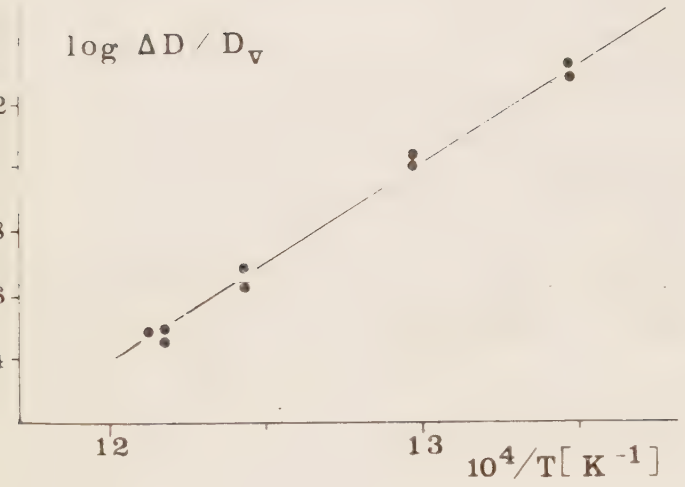



FIGURE 24

VARIATION DU LOGARITHME DE L'ACCROISSEMENT RELATIF DU COEFFICIENT D'AUTODIFFUSION DE L'ARGENT AUX BASSES TEMPERATURES , EN FONCTION DE LA TEMPERATURE .

Aux très basses températures, les temps de traitement tels que $\sqrt{D_v.t} > L$, sont irréalisables pratiquement. De ce fait le domaine de température étudié est assez peu étendu, ce qui limite la précision sur $Q_d$.

En admettant une erreur de 20% sur les termes $\Delta D/D_v$ nous obtenons :

$$Q_v - Q_d = (28 \pm 1{,}5) \text{ kcal/at.g}$$

$$g(D_{od}/D_{ov}) = 1{,}2.10^{-8}$$

En supposant que nos échantillons d'argent contiennent aussi $5.10^6$ dislocations par $cm^2$, on obtient pour les coefficients d'autodiffusion de l'argent le long des dislocations :

$$D_d = 0{,}24 \exp(-18000/RT)$$

L'énergie d'activation obtenue :

$$Q_d = (18 \pm 2) \text{ kcal/at.g}$$

est en bon accord avec celle déterminée par HOFFMANN et TURNBULL [81] pour l'autodiffusion dans les dislocations coins :

$$Q_d = (20 \pm 2) \text{ kcal/at.g}$$

Si l'on retient l'hypothèse d'un mécanisme lacunaire pour la diffusion le long des dislocations comme l'ont fait certains auteurs [29], [82], on peut essayer d'évaluer les enthalpies de formation et de migration d'une lacune dans les dislocations afin de les comparer à celles d'une lacune dans le réseau. Avec un mécanisme lacunaire, si le facteur de corrélation est indépendant de la température et a une valeur voisine de 1, $Q_d$ peut se mettre sous la forme :

$$Q_d = H_f^d + H_m^d = H_f + \Delta H_f^d + H_m^d$$

où $H_f$ est l'énergie de formation d'une lacune dans le réseau ( $H_f$ = 25 kcal/at.g pour l'argent, [83]

$\Delta H_f^d$ correspond à l'énergie de liaison lacune-dislocation,

$H_m^d$ à l'énergie de migration d'une lacune dans le coeur d'une dislocation.

On obtient donc :

$$\Delta H_f^d + H_m^d = - 7 \text{ kcal/at.g}$$

L'énergie de migration d'une lacune dans les dislocations peut être calculée si l'on estime $\Delta H_m^d$ au moyen de la théorie élastique [84] : pour l'argent cette théorie permet de chiffrer l'énergie de liaison lacune-dislocation à - 8 kcal/at.g ce qui implique :

$$H_m^d = 1 \text{ kcal/at.g}$$

$$H_f^d = 17 \text{ kcal/at.g}$$

Si l'on admet la validité du calcul de $\Delta H_f^d$ l'hypothèse d'un mécanisme lacunaire conduit donc à une très faible valeur de $H_m^d$. Ce résultat, également obtenu par CANON et STARK [82] dans le nickel, suggère une différence entre la configuration d'une lacune dans le réseau et celle de ce défaut dans une dislocation. On peut par exemple penser que le long de la ligne de dislocation une lacune ne possède plus de symétrie sphérique puisque le champ de contrainte qui existe autour d'une dislocation n'a pas une symétrie de ce type.

### III - 1 . 2 Systèmes argent - fer et cuivre - ruthénium

Nous avons reporté dans les TABLEAUX IV - 3 et IV - 4 les différentes valeurs de $\log(\Delta D/D_v)$ en fonction de la température pour la diffusion du fer dans l'argent et du ruthénium dans le cuivre.

| T [°C] | D [cm².s⁻¹] | $D_v$ [cm².s⁻¹] | log(ΔD/$D_v$) |
|---|---|---|---|
| 722 | $6,3.10^{-11}$ | $5,1.10^{-11}$ | - 0,63 |
| 702 | $4,2.10^{-11}$ | $3,0.10^{-11}$ | - 0,40 |
| ,, | $4,3.10^{-11}$ | $3,0.10^{-11}$ | - 0,36 |
| 697 | $3,8.10^{-11}$ | $2,7.10^{-11}$ | - 0,39 |
| ,, | $3,6.10^{-11}$ | $2,7.10^{-11}$ | - 0,47 |
| 679 | $2,6.10^{-11}$ | $1,6.10^{-11}$ | - 0,24 |
| 647 | $1,3.10^{-11}$ | $6,8.10^{-12}$ | - 0,02 |

TABLEAU IV - 3

SYSTEME ARGENT - FER

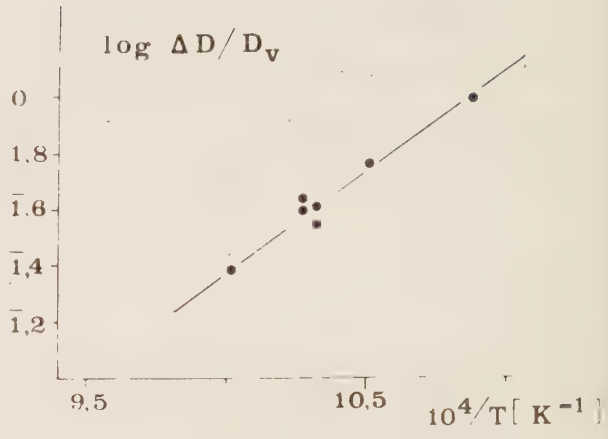



FIGURE 25 : VARIATION DE L'ACCROISSEMENT RELATIF DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DU FER DANS L'ARGENT, AUX BASSES TEMPERATURES, EN FONCTION DE LA TEMPERATURE .

| T [°C] | D [cm².s⁻¹] | $D_v$ [cm².s⁻¹] | log(ΔD/$D_v$) |
|---|---|---|---|
| 894 | $3,6.10^{-11}$ | $2,8.10^{-11}$ | - 0,54 |
| 857 | $1,7.10^{-11}$ | $1,2.10^{-11}$ | - 0,38 |
| 848 | $1,4.10^{-11}$ | $9,3.10^{-12}$ | - 0,30 |
| 833 | $1 .10^{-11}$ | $6,4.10^{-12}$ | - 0,25 |
| 807 | $5,2.10^{-12}$ | $3,2.10^{-12}$ | - 0,20 |
| 800 | $4,5.10^{-12}$ | $2,6.10^{-12}$ | - 0,13 |
| 752 | $1,5.10^{-12}$ | $7,0.10^{-13}$ | 0,06 |

TABLEAU IV - 4

SYSTEME CUIVRE - RUTHENIUM

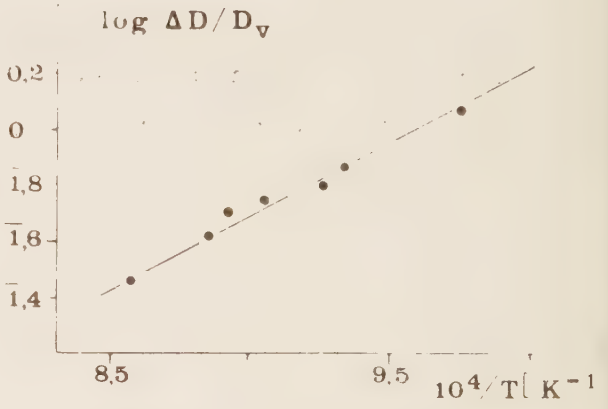



FIGURE 26 : VARIATION DU LOGARITHME DE L'ACCROISSEMENT RELATIF DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DU RUTHENIUM DANS LE CUIVRE', AUX BASSES TEMPERATURES, EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

La pente des courbes log(ΔD/$D_v$) = f(1/T) [FIGURES 25 et 26] permet d'atteindre les valeurs des deux énergies d'activation. On obtient :

pour le système argent-fer : $Q_d$ = (16 ± 3) kcal/at.g

pour le système cuivre-ruthénium : $Q_d$ = (36 ± 3) kcal/at.g

si l'on évalue g à $5.10^{-8}$ on aura :

pour le système argent-fer : $D_d = 0,9 \exp( - 16000/RT )$

pour le système cuivre-ruthénium : $D_d = 10^3 \exp( - 36000/RT )$

## III - 2 DETERMINATION DE $D_{o_d}$ ET DE $Q_d$ PAR DES ETUDES DE COURTE DUREE

En réalisant des temps de traitement tels que l'expression $\sqrt{D_v.t}$ soit inférieure à la distance moyenne séparant deux dislocations, nous avons pu déterminer, sur la deuxième partie des courbes de pénétration, les coefficients $D_d$ ou plutôt les paramètres $P = D_d.S$. Nous avons pour cela utilisé la méthode de BREBEC[32] développée dans l' *ANNEXE 2* . Nous nous sommes placés dans des conditions expérimentales telles que la zone de diffusion directe en volume soit la plus faible possible. Nous avons d'autre part essayé de garder constante dans tout le domaine de température la valeur de l'expression $\sqrt{D_v.t}$.

Ces expériences ont été réalisées sur les systèmes cuivre-ruthénium et cuivre-nickel. Le cuivre a été choisi pour des raisons d'ordre pratique. Avec ce métal on peut en effet préparer des surfaces planes sans l'intervention d'un polissage mécanique et effectuer des polissages électrolytiques de durée relativement longue : ces deux conditions sont nécessaires si l'on veut préparer un échantillon qui permettra des études de diffusion sur de faibles profondeurs de pénétration. Le choix du ruthénium est lié à sa faible solubilité dans le cuivre et à l'existence d'un radioélément commode. Nous nous sommes intéressés au système cuivre-nickel à défaut de pouvoir étudier l'autodiffusion du cuivre : cet élément ne possède en effet qu'un traceur de faible période (12 heures). Nous avons choisi le nickel parce qu'il est entièrement soluble dans le cuivre, ce qui permet de penser que les interactions nickel-dislocations sont très faibles.

### III - 2 . 1 Système cuivre - ruthénium

L'étude du système cuivre-ruthénium a été faite pour des temps de traitement tels que $\sqrt{D_v.t} \simeq 10^{-4}$ cm. Le domaine de température a été limité, d'une part par les temps de traitement réalisables aux hautes températures et d'autre part par la solubilité du soluté aux basses températures.

Nous avons reporté sur la FIGURE 27 la courbe expérimentale $A_n = f(x_n)$ obtenue à 689 °C et la courbe $\log(-\partial A_n/\partial x_n) = f(x_n)$ tracée en calculant, tous les microns la pente de la courbe expérimentale $A_n = f(x_n)$ Pour des profondeurs supérieures à 3 microns, la courbe $\log(-\partial A_n/\partial x_n) = f(x_n)$ est une droite dont la pente p permet d'obtenir le coefficient de diffusion $D_d$ en utilisant la relation[cf. *ANNEXE 2*]:

<IV-3 >
$$D_d = \frac{8 D_v \omega(t)}{\pi^2 r_d^2 p^2}$$

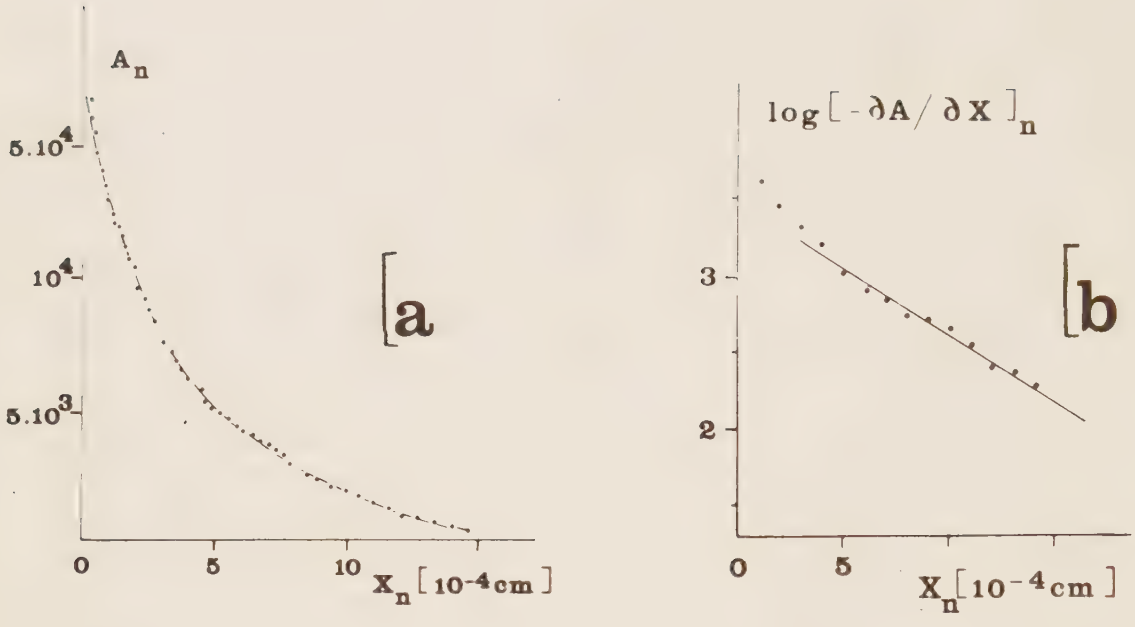



FIGURE 27

COURBES DE PENETRATION DU RUTHENIUM DANS LE CUIVRE ( T = 689 °C - t = 57 heures )

a) Courbe expérimentale $A_n = f(x_n)$

b) Courbe calculée

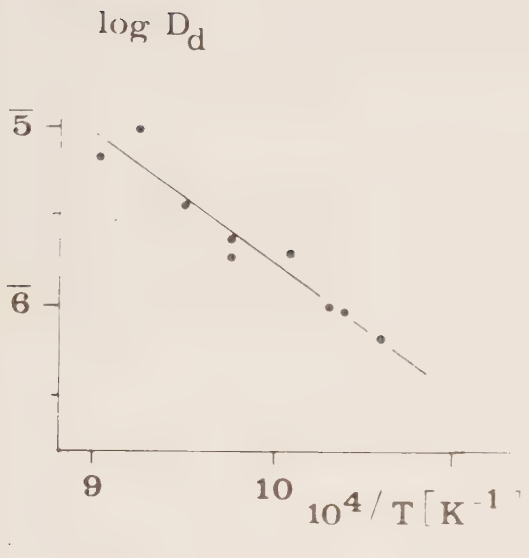
Les coefficients obtenus à partir de la pente des courbes $\log(-\delta A_n/\delta x_n) = f(x_n$ en utilisant une section efficace des dislocations $S = 10^{-14}$ cm$^2$, sont retranscrits dans le TABLEAU IV - 5

TABLEAU IV - 5

VARIATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DU RUTHENIUM LE LONG DES DISLOCATIONS EN FONCTION DE LA TEMPER

| TEMPERATURE [°c] | TEMPS [h] | COEFFICIENT [cm$^2$ s$^{-1}$] |
|---|---|---|
| 840 | 0,5 | $6,5.10^{-6}$ |
| 809 | 1 | $1 .10^{-5}$ |
| 780 | 0,5 | $3,6.10^{-6}$ |
| 750 | 6 | $2,4.10^{-6}$ |
| " | 8 | $1,8.10^{-6}$ |
| 720 | 18 | $2,1.10^{-6}$ |
| 700 | 20 | $1 .10^{-6}$ |
| 689 | 57 | $9,5.10^{-7}$ |
| 672 | 103 | $7 .10^{-7}$ |

Nous avons estimé à 40% l'erreur sur les coefficients. Nous avons porté sur la FIGURE 28 la courbe représentative de $\log D_d = f(1/T)$.




Vu le faible domaine de température étudié, les paramètres de diffusion $Q_d$ et $D_{od}$ ne peuvent être déterminés avec beaucoup de précision. Entre 672 et 840 °C les coefficients $D_d$ peuvent être cependant liés à la température par la relation :

$$D_d = 26 \exp(-33000/RT)$$

mais on doit estimer à 4 kcal/at.g l'erreur sur l'énergie d'activation .

FIGURE 28 .

VARIATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION LE LONG DES DISLOCATIONS POUR LE SYSTEME CUIVRE-RUTHENIUM

**III - 2 . 2 Système cuivre-nickel**

Pour étudier la diffusion du nickel 63 dans les dislocations, nous avons dû utiliser des temps de traitement tels que $\sqrt{D_v \cdot t} \simeq 3.10^{-6}$ cm. Nous avons alors pu déterminer les coefficients $D_d$ entre 465 et 616 °C. On doit remarquer que :

► La première partie des courbes de pénétration ne permet pas la détermination correcte de $D_v$ , d'une part parce que celui-ci devrait être calculé sur une profondeur de quelques $10^{-5}$ cm, donc avec peu de précision, et surtout d'autre part parce que les conditions expérimentales et la solubilité du nickel ne se prêtent pas à l'utilisation des solutions simples de la deuxième équation de Fick :

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp(-x^2/4Dt) \qquad \text{et} \qquad C = C_0 \cdot \operatorname{erfc}(x/\sqrt{4Dt})$$

► En toute rigueur, on ne devrait pas utiliser le modèle décrit par BREBEC puisque la quantité de nickel 63 ne reste pas constante à la surface de l'échantillon pendant le traitement thermique de diffusion. Cependant, il a été montré qu'en diffusion intergranulaire le calcul des coefficients de diffusion $D_j$ à partir de l'analyse faite par WHIPPLE [ 8 5 ]. qui suppose la concentration super-

ficielle de la substance diffusante constante en surface }, conduit à des résultats voisins de ceux obtenus en calculant les coefficients à partir de l'analyse proposées par SUZUOKA [86], qui suppose la concentration superficielle de la substance variable en fonction du temps }.

Sur la FIGURE 29 nous avons reporté une courbe de pénétration du nickel 63 dans le cuivre : la courbe $A_n = f(x_n)$ ( FIGURE 29a ) est obtenue en comptant l'activité résiduelle du monocristal de cuivre après chaque dissolution. La courbe donnée dans la FIGURE 29b permet le calcul du coefficient de diffusion le long des dislocations.

On observe bien une décroissance linéaire de l'expression $\log\left[\mu A_n - \frac{\partial A_n}{\partial x_n}\right]$ (c'est à dire de la concentration en traceur $C_n$) en fonction de la profondeur de pénétration $x_n$, comme le prévoit le modèle établi par BREBEC (cf <AII-1> *ANNEXE 2*). Le coefficient $D_d$ est calculé à partir de la relation <IV-3> .

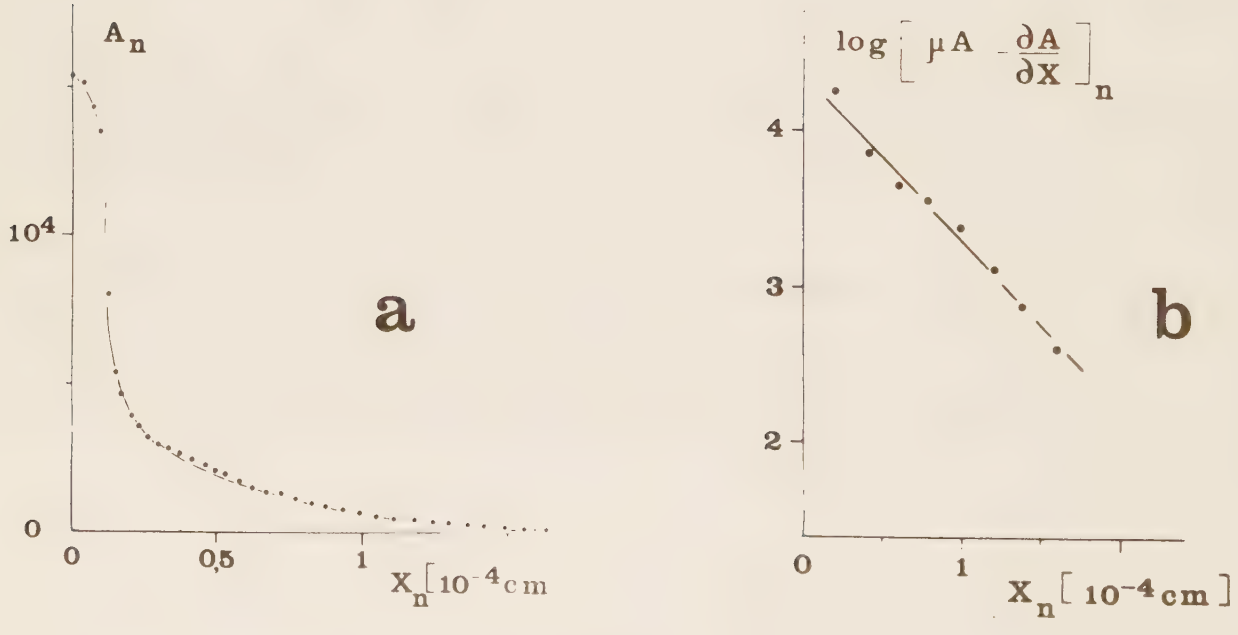



FIGURE 29

COURBES DE PENETRATION DU NICKEL DANS LE CUIVRE ( T = 496 °C et t = 37 heures )

a) Courbe expérimentale $A_n = f(x_n)$

b) Courbe calculée

Les différents coefficients de diffusion obtenus en fonction de la température sont reportés dans le TABLEAU IV-6 et sur la FIGURE 30

TABLEAU IV-6

VARIATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DU NICKEL LE LONG DES DISLOCATIONS DANS LE CUIVRE

| TEMPERATURE [°C] | TEMPS [h] | COEFFICIENT [$cm^2.s^{-1}$] |
|---|---|---|
| 616 | 0,6 | $3,4.10^{-9}$ |
| 613 | 0,5 | $4,6.10^{-9}$ |
| 580 | 2 | $1,4.10^{-9}$ |
| 560 | 2 | $1 .10^{-9}$ |
| 532 | 130 | $3,2.10^{-10}$ |
| 526 | 11 | $1,7.10^{-10}$ |
| 496 | 37 | $6,7.10^{-11}$ |
| 465 | 51 | $2,4.10^{-11}$ |

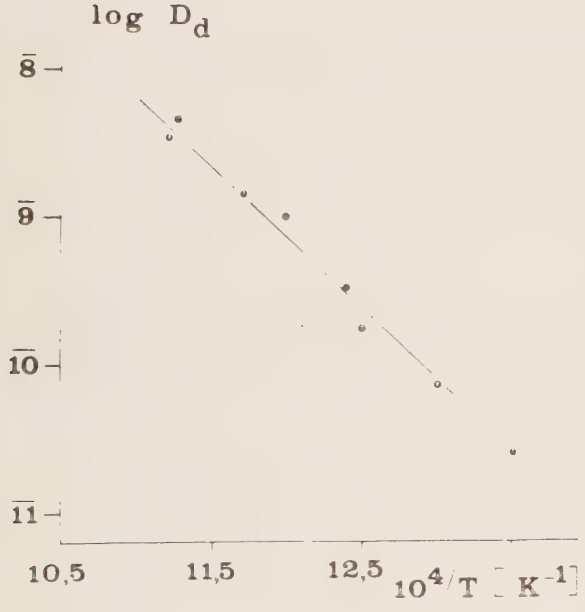



FIGURE 30 :

VARIATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION LE LONG DES DISLOCATIONS POUR LE SYSTEME CUIVRE - NICKEL -

Entre 465 et 616 °C le coefficient $D_d$ est lié à la température par :

$$D_d = 63 \exp(-42000/RT)$$

avec une erreur de 3 kcal/at.g sur l'énergie d'activation. Pour calculer $D_d$ nous avons utilisé comme valeur des coefficients de diffusion en volume du nickel dans

le cuivre :

$$D_v = 2{,}96 \exp(-56500/RT)$$

Cette valeur a été obtenue par MOYA-GONTIER [8 7] entre 600 et 1000 °C, dan notre laboratoire sur des échantillons identiques à ceux que nous avons utilisés.

### III - 3 COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS OBTENUS PAR LE MODELE DE BREBEC ET CEUX OBTENUS PAR LE MODELE DE HART

Pour le système ruthénium-cuivre, nous avons pu atteindre les coefficients $D_d$ par les deux méthodes. L'utilisation du modèle de BREBEC conduit à des coefficients environ sept fois plus faibles. On obtient en effet expérimentalement à partir des courbes de pénétration de courte durée :

à 810 °C $\quad D_d = 10^{-5}\ cm^2.s^{-1}$

à 610 °C $\quad D_d = 7.10^{-7}\ cm^2.s^{-1}$

alors que la relation $D = 10^3.\exp(-36000/RT)$ permet de calculer :

à 810 °C $\quad D_d = 6.10^{-5}\ cm^2.s^{-1}$

à 670 °C $\quad D_d = 5.10^{-6}\ cm^2.s^{-1}$

Cette différence est certainement supérieure à celle que l'on pourrait attribuer aux erreurs expérimentales. Il faut plutôt en chercher l'origine dans les erreurs systématiques inhérentes aux deux modes de calcul employés :

- La détermination des coefficients à partir du modèle proposé par BREBEC suppose les dislocations perpendiculaires à la surface du cristal. Ce modèle reprend d'autre part les hypothèses qui ont été faites par FISCHER [33] pour le calcul des coefficients de diffusion intergranulaire. Or, pour les joints de grains une analyse plus rigoureuse établie par WHIPPLE [85] , conduit à des coefficients de diffusion intergranulaire 4 à 5 fois supérieurs en moyenne à ceux obtenus à partir du calcul fondé sur le modèle de FISCHER.

- La détermination des coefficients $D_d$ à partir du modèle proposé par HART suppose la connaissance du taux de dislocations. Ce modèle , d'autre part, fait jouer le même rôle à tous les défauts linéaires, et prévoit une variation linéaire du terme $\Delta D/D_v$ en fonction du taux de dislocations

La formule: $$\frac{\Delta D}{D_v} = S \cdot \rho \frac{D_d}{D_v} = \rho \cdot S \frac{D_{od}}{D_{ov}} \exp\left(\frac{Q_v - Q_d}{R T}\right)$$

n'est donc certainement qu'une approche permettant de déterminer la valeur de l'énergie d'activation $Q_d$ mais pas les coefficients $D_d$.

Il faut enfin noter que le modèle établi par HART néglige les phénomènes de corrélation entre sauts en supposant qu'un atome, après être parvenu dans une dislocation, peut effectuer le saut suivant soit en cheminant le long de ce défaut soit en s'éloignant de la dislocation, les deux types de sauts étant également probables. Le modèle de HART suppose donc, non pas une répartition au hasard des dislocations mais plutôt une répartition statistique de chaque site où la diffusion s' effectue rapidement.

## IV - INTERPRETATION ET DISCUSSION

Les résultats relatifs à la diffusion du ruthénium et du nickel le long des dislocations du cuivre, montrent que l'on obtient des rapports $D_d/D_v$ nettement plus élevés pour la diffusion du ruthénium. A 750 °C par exemple, c'est à dire au milieu du domaine de température étudié, le rapport est égal à $3.10^6$ pour le système cuivre-ruthénium alors qu'il n'atteint que $3.10^4$ pour le système cuivre-nickel. D'une façon générale, ces rapports plus élevés dans le cas de solutés peu solubles doivent expliquer l'influence des dislocations sur la cinétique de diffusion de ces éléments. Nous les interprèterons en tenant compte de la ségrégation des solutés peu solubles le long des défauts linéaires. Dans ce cas, il faut noter que les deux méthodes expérimentales utilisées ne permettent d'atteindre que le paramètre :

<IV-4> $$P = D_d \cdot S = D_d^{réel} \cdot S \cdot \frac{C_d}{C_v}$$

avec <IV-5> $$C_d/C_v = \exp(-F_b/RT)$$

D'aprés les expressions <IV-4> et <IV-5> , l'importance de la diffusion des solutés serait donc fonction des interactions dislocation-soluté. Le calcul de l'

l'énergie libre de liaison dislocation-soluté est en général effectué en la décomposant en un certain nombre de termes parmi lesquels :

- ► l'interaction élastique due à la différence de taille entre les atomes de solvant et de soluté : $F_{b_1}$,
- ► l'interaction élastique due à la différence des constantes élastiques entre le solvant et le soluté : $F_{b_2}$,
- ► l'interaction électrique : $F_{b_3}$.

En fait, il est admis que la contribution la plus forte provient du terme $F_{b_1}$ et on peut écrire :

$$F_b \simeq F_{b_1} = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \mu . v . |\eta_a|$$

$\nu$ est le coefficient de Poisson du solvant,
$\mu$ le coefficient de cisaillement du solvant,
$v$ le volume atomique du solvant,
$\eta_a$ le facteur de taille relatif au soluté.

Avec ces hypothèses, dans un solvant donné, le coefficient d'hétérodiffusion $D_d$ serait donc une fonction croissante du facteur de taille. C'est ce que nous allons tenter de montrer avant d'évaluer les énergies libres de liaison $F_b$.

## IV - 1 RELATION ENTRE LA VALEUR DU RAPPORT $\Delta D/D_v$ ET CELLE DU FACTEUR DE TAILLE $\eta_a$

Nous avons reporté dans le TABLEAU IV-7 nos résultats ainsi que les valeurs relatives à l'étude de MACKLIET [ 74 ] sur les systèmes cuivre-fer et cuivre-cobalt et au travail de HOOD [ 88 ] sur le système Aluminium-fer. Dans la mesure du possible, nous avons essayé de comparer les divers systèmes pour une même valeur du rapport $T/T_F$ , $T_F$ étant la température de fusion du solvant.

TABLEAU IV - 7

| SOLVANT | SOLUTE | $T/T_F$ | D $[cm^2.s^{-1}]$ | $\Delta D/D_v$ [ % ] | SOLUBILITE [at %] | $\lvert\eta_a\rvert^*$ | $\lvert\eta_a\rvert^{**}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | Fe | 0,740 | $1,1.10^{-11}$ | 10 * | 0,4 | 0,010 | 0,017 | [89] |
| | Fe | 0,737 | $1,3.10^{-11}$ | 17 □ | 0,4 | " | " | |
| | Co | 0,750 | $1,7.10^{-12}$ | 8 □ | 0,5 | 0,020 | 0,014 | |
| | Ru | 0,805 | $4,5.10^{-12}$ | 73 * | $1,7.10^{-3}$ | 0,050 | | |
| Ag | Fe | 0,730 | $1,3.10^{-11}$ | 95 * | $3 .10^{-4}$ | 0,120 | | |
| | Co | 0,737 | $5,8.10^{-12}$ | 30 * | $3,6.10^{-4}$ | 0,130 | | |
| Al | Fe | 0,845 | $1,9.10^{-11}$ | 60 ▼ | $3 .10^{-3}$ | 0,114 | 0,136 | [90] |
| | Co ▽ | | | | $< 10^{-3}$ | 0,127 | 0,105 | |

* Valeurs calculées par la théorie élastique ( cf . *ANNEXE 3* )

** Valeurs expérimentales

* Valeurs relatives à la présente étude

□ Référence [74]

▼ Référence [88]

▽ Nous n'avons pas pris en considération les valeurs relatives à l'étude de PETERSON et Coll [4] pour la diffusion du cobalt dans l'aluminium : ces auteurs ont en effet obtenu des courbes de pénétration qui ne suivent pas la loi théorique en $x^2/4Dt$ ( cf. FIGURE 4, ref [4] ). Cette loi a cependant éte utilisée et a conduit à la relation :

$$D = 464 \exp(-41000/RT)$$

Pour interpréter ces résultats, nous ferons appel au facteur de taille $\eta_a$. Ce terme s'exprime en fonction de la variation du paramètre cristallin de la solution solide par rapport à celui du solvant pur (*ANNEXE 3*). La détermination expérimentale de $\eta_a$ n'est pas toujours possible pour les solutions très diluées. On peut le calculer à l'aide de la théorie élastique ou de la théorie électronique. Cependant, les valeurs calculées à l'aide de la théorie élastique ne sont pas toujours en accord avec les valeurs expérimentales, comme le montre le TABLEAU IV - 7 : dans le cuivre et l'aluminium par exemple, la théorie élastique prévoit les facteurs de taille du cobalt supérieurs à ceux du fer.

En revanche, la théorie électronique est en accord qualitatif avec l'expérience puisqu'elle prévoit un facteur de taille plus faible pour le cobalt dans les métaux c.f.c. [20] . Les valeurs reportées dans le TABLEAU IV - 7 permettent les remarques :

► Les termes $\Delta D/D_v$ sont nettement supérieurs à ceux que l'on obtient lors d'une étude d'autodiffusion : pour l'argent ($\Delta D/D_v$) est voisin

de zéro jusqu'à des rapports $T/T_F$ de l'ordre de 0,68 en autodiffusion.

► Les termes $\Delta D/D_v$ relatifs aux systèmes argent-fer, argent-cobalt et cuivre-ruthénium sont comparables à ceux obtenus pour le système aluminium-fer. Ils sont en revanche nettement supérieurs à ceux correspondant aux systèmes cuivre-fer et cuivre-cobalt pour lesquels les solubilités sont nettement plus élevées et les facteurs de taille nettement plus faibles.

► Dans l'argent comme dans le cuivre, le fer et le cobalt ont des solubilités comparables et les termes $\Delta D/D_v$ sont cependant différents.

► Pour les systèmes cuivre-fer et cuivre-cobalt, on observe des valeurs plus élevées de $\Delta D/D_v$ pour le fer, ce qui est en accord avec les valeurs expérimentales des facteurs de taille.

► Dans l'argent le terme $\Delta D/D_v$ le plus élevé est obtenu pour le fer; ceci est comparable à ce qui est observé dans le cuivre et doit être expliqué par un effet de taille du fer supérieur à celui du cobalt.

● *EN CONCLUSION*, on peut dire que la diffusion rapide des solutés le long des dislocations s'explique à l'aide des interactions avec ces défauts linéaires comme en témoignent les corrélations étroites entre les termes $\Delta D/D_v$ et les facteurs de taille. On doit remarquer que la solubilité n'est pas un critère suffisant pour rendre compte des interactions soluté-dislocation [ 91 ]

## IV-2 EVALUATION DES ENERGIES DE LIAISON DISLOCATION-SOLUTE

Nous avons essayé de déterminer les énergies d'interaction soluté-dislocation à partir de nos résultats expérimentaux. Pour cela, nous avons dû supposer que dans le cuivre et l'argent la diffusion du solvant et des solutés s'effectue par un mécanisme identique dans la masse (diffusion en volume) et le long des défauts linéaires (diffusion dans les dislocations) [ 92 ] ; cette hypothèse semble justifiée puisque pour les systèmes étudiés :

► Il est admis que le mécanisme lacunaire régit l'autodiffusion en volume et notre étude laisse supposer qu'il en est de même pour l'hétérodiffusion.

► Il semble, d'après BALLUFFI [ 29 ] que le mécanisme lacunaire soit aussi le plus probable pour l'autodiffusion le long des dislocations dans les métaux c.f.c. On peut donc penser que l'hétérodiffusion le long des dislocations s'effectue aussi par un mécanisme lacunaire.

Dans ce cas, si l'on attribue toute la différence qui existe entre les rapports

expérimentaux ($D_d/D$ )relatifs au solvant et aux solutés au seul phénomène de ségréga-tion,on peut écrire:

<IV-6> $$\left[\frac{D_d^{réèl}}{D_v}\right]_{soluté} = \left[\frac{D_d}{D_v}\right]_{solvant}$$

Si l'on utilise l'hypothèse qui conduit à la relation <IV-6> , on peut calculer $D_d^{réèl}$ et les deux méthodes que nous avons utilisées permettent alors théoriquement d'atteindre $C_d/C_v$ au moyen des expressions :

<IV-7> $$\left[\frac{\Delta D}{D_v}\right]_{soluté} = \left[\frac{\Delta D}{D_v}\right]_{solvant} \cdot \frac{C_d}{C_v}$$

où <IV-8> $$\left\{D_d\right\}_{soluté} = \left\{D_d^{réèl}\right\}_{soluté} \cdot (C_d/C_v)$$

En fait la relation <IV-6> implique :

$$\left\{D_{od}^{réèl}\right\}_{soluté} = \frac{\left\{D_{ov}\right\}_{soluté} \cdot \left\{D_{od}\right\}_{solvant}}{\left\{D_{ov}\right\}_{solvant}}$$

et $$\left\{Q_d^{réèl}\right\}_{soluté} = \left\{Q_v\right\}_{soluté} + \left\{Q_d\right\}_{solvant} - \left\{Q_v\right\}_{solvant}$$ <IV-9>

Si l'on essaie de retrouver la relation <IV-9> à partir de l'hypothèse d'un mécanisme lacunaire pour les quatre types de diffusion,on peut mettre exactement en évidence l'approximation qui conduit à l'équation <IV-6>:Reporter toute la différence qui existe entre les rapports ( $D_d/D_v$ )relatifs au solvant et aux solutés sur le facteur de ségrégation,revient en fait à admettre :

► D'une part que les interactions lacune-dislocation sont identiques en présence ou non du soluté (ce qui peut être raisonnable pour une concentration en soluté qui reste faible dans les défauts linéaires).

► D'autre part que les interactions lacune-soluté restent identiques pour la diffusion en volume et pour la diffusion le long des dislocations (cette hypothèse doit être envisagée comme une très forte approximation dans la mesure ou même en diffusion intergranulaire,on n'a pas pu mettre en évidence les interaction lacune-joint).

Le modèle que nous enployons doit donc être considéré comme un schéma simplifié qui permet d'atteindre seulement l'ordre de grandeur des rapports de ségrégation. Vu les erreurs expérimentales qui entachent les énergies d'activations,la relation <IV-9 >conduit d'autre part à des energies d'interactions soluté-dislocation peu précises;il serait cependant intéressant de voir évoluér U,si le même expérimentateureffectue après l'étude d'autodiffusion dans un métal donné,plusieurs expériences d'hétérodiffusion de solutés caractérisés par des facteurs de tail-

le nettement différents. On peut d'ailleurs penser, en généralisant nos hypothèses, que ce type de manipulations pourrait être effectué en diffusion intergranulaire pour déterminer l'ordre de grandeur des énergies d'interaction soluté-joint de grains.

### IV - 2 . 1 Systèmes argent-fer et argent-cobalt

Nous ne pourrons pas utiliser l'expression <IV-7> pour calculer les énergies libres de liaison fer-dislocation et cobalt-dislocation. En effet les termes $\Delta D/D_v$ n'ont pas pu être obtenus, pour le solvant et les solutés, dans le même domaine de température ; il faudrait donc faire des extrapolations que nous avons jugées hasardeuses, étant donné l'erreur relative importante sur $\Delta D/D_v$. On peut cependant évaluer U, énergie de liaison fer-dislocation, à partir de la relation reliant les différentes énergies d'activation de diffusion (cf. <IV-9> ). On obtient :

$$-7 \text{ kcal/at.g} < U < -5 \text{ kcal/at.g}$$

Ces limites de U sont fixées par la valeur de $Q_d$ que l'on choisit pour l'autodiffusion : $Q_d = 18$ kcal/at.g ou $Q_d = 20$ kcal/at.g.

Nous avons pu d'autre part chiffrer la différence $(F_b^{Fe} - F_b^{Co})$ dans l'argent. En effet, à 640 °C, les rapports $\Delta D/D_v$ pour la diffusion du fer et du cobalt dans l'argent sont respectivement égaux à 95% et 30% (cf. TABLEAU IV - 7 ). On peut donc écrire :

$$\frac{\{C_d/C_v\}^{Fe}}{\{C_d/C_v\}^{Co}} = \frac{95}{30} = \exp\left(\frac{F_b^{Co} - F_b^{Fe}}{R\,T}\right)$$

soit : $F_b^{Fe} - F_b^{Co} = -2$ kcal/at.g à 640 °C

### IV - 2 . 2 Système cuivre-ruthénium

Pour évaluer l'énergie de liaison dislocation-ruthénium U ou les énergies libres de liaison $F_b$ nous avons donc dû supposer que, dans le cuivre, il y a peu de ségrégation du nickel dans les dislocations, ce qui permet d'écrire :

$$\left\{\frac{D_d^{réel}}{D_v}\right\}_{Ru} = \left\{\frac{D_d}{D_v}\right\}_{Cu} \simeq \left\{\frac{D_d}{D_v}\right\}_{Ni}$$

et : $\{Q_d\}_{Ni} \simeq \{Q_d^{réel}\}_{Ni}$

L'utilisation des relations <IV-9> et <IV-10> nous permet de chiffrer U entre -11 et - 14 kcal/at.g suivant les valeurs que l'on choisit pour l'énergie d'activation de diffusion du ruthénium le long des dislocations du cuivre (36 ou 33 kcal/at.g).

En comparant les coefficients de diffusion du ruthénium et du nickel le long des dislocations, nous avons d'autre part calculé l'énergie libre de liaison $F_b^{Ru}$ à 750 °C, température qui correspond au milieu du domaine de température étudié ; on obtient :

$$C_d/C_v = 100 \qquad \text{soit} \qquad F_b^{Ru} = -9 \text{ kcal/at.g}$$

Si l'on utilise la formule donnée par FRIEDEL [p. 356, ref. 84]:

<IV-11>
$$F_b = ( 1 - x.T ) . U$$

avec $x = 0{,}25.10^{-3}$ pour le cuivre, on obtient dans ce cas :

$$U = - 12{,}5 \text{ kcal/at.g}$$

ce qui est en bon accord avec la détermination précédente. On doit remarquer que cette forte ségrégation se traduit cependant par une concentration relativement faible dans les dislocations. En effet à 750 °C, $C_v = 10^{-3}$ at% ce qui implique $C_d \simeq 10^{-1}$ at%. Ce résultat justifie à postériori l'utilisation de la relation <IV-9> qui n'est correcte que si la concentration en soluté reste faible.

▶ *Remarques :*

■ La théorie élastique permet de calculer l'énergie libre de liaison soluté-dislocation. Cependant, en général, elle ne conduit à des résultats en accord avec les valeurs expérimentales que si l'on utilise dans le calcul les valeurs du facteur de taille $\eta_a$ obtenues expérimentalement (cf. [84] p.356). Pour les systèmes que nous avons étudié, il n'y a pas à notre connaissance de mesures expérimentales des $\eta_a$. Si l'on effectue le calcul de $F_b$ en utilisant les facteurs de taille déterminés à partir de la théorie élastique on obtient à 25°C, cf. *ANNEXE 3* :

dans l'argent
$$\begin{cases} F_b^{Fe} = -6{,}388 \text{ kcal/at.g} \\ F_b^{Co} = -6{,}526 \text{ kcal/at.g} \end{cases}$$

dans le cuivre
$$F_b^{Ru} = -2{,}762 \text{ kcal/at.g}$$

On peut noter que:

►l'on obtient une valeur de $F_b$ relativement faible pour le système cuivre-ruthénium.Ceci laisse penser que la théorie élastique prévoit dans ce cas un facteur de taille trop faible.

►dans l'argent,le calcul conduit à $F_{b1}^{Fe} > F_{b1}^{Co}$ (*ANNEXE* 3,TABLEAU A III-1 ),puisque dans la théorie élastique le facteur de taille relatif au fer est inférieur à celui du cobalt.L'énergie libre de liaison fer-dislocation $F_b^{Fe}$ reste supérieure à celle du cobalt,ce qui est contraire à nos résultats expérimentaux.On doit cependant remarquer que, pour le système argent-fer,on obtient une énergie en accord avec l'évaluation que nous avons faite.En effet,à partir de $F_b^{Fe} = -6{,}388$ kcal/at.g à 25 °C on peut calculer $U^{Fe}$ au moyen de l'expression <IV-11> ;on obtient:

$$U^{Fe} = -7{,}150 \text{ kcal/at.g}$$

■ Si l'on suppose, comme nous l'avons fait, qu'il n'y a pas de ségrégation du nickel, on peut atteindre au moyen de la relation <IV-6 > les paramètres d'autodiffusion du cuivre le long des dislocations :

$$D_d = 1{,}92 \exp(-36000/RT)$$

Ces valeurs sont obtenues en prenant pour la section efficace des dislocations $S = 10^{-14}$ cm$^2$.s$^{-1}$ et pour l'autodiffusion en volume du cuivre [93 ] :

$$D_v = 0{,}78 \exp(-50500/RT)$$

Dans le cuivre on a donc un rapport $Q_d/Q_v$ égal à 0,71 alors que cette expression est de 0,45 dans l'argent. Si l'on se réfère toujours au mécanisme lacunaire on a :

$$Q_d = H_f^d + H_m^d = H_f + \Delta H_f^d + H_m^d$$

D'après cette relation, la diffusivité, relativement faible, le long des dislocations du cuivre ne peut être due qu'au terme$[\Delta H_f^d + H_m^d]$. En effet, les énergies de formation d'une lacune $H_f$ sont voisines dans le cuivre et dans l'argent.

L'utilisation des relations <IV-9> et <IV-10> nous permet de chiffrer U entre -11 et - 14 kcal/at.g suivant les valeurs que l'on choisit pour l'énergie d'activation de diffusion du ruthénium le long des dislocations du cuivre (36 ou 33 kcal/at.g).

En comparant les coefficients de diffusion du ruthénium et du nickel le long des dislocations, nous avons d'autre part calculé l'énergie libre de liaison $F_b^{Ru}$ à 750 °C, température qui correspond au milieu du domaine de température étudié ; on obtient :

$$C_d/C_v = 100 \qquad \text{soit} \qquad F_b^{Ru} = -9 \text{ kcal/at.g}$$

Si l'on utilise la formule donnée par FRIEDEL [p. 356, ref. 84]:

<IV-11>
$$F_b = ( 1 - x.T ) . U$$

avec $x = 0{,}25.10^{-3}$ pour le cuivre, on obtient dans ce cas :

$$U = - 12{,}5 \text{ kcal/at.g}$$

ce qui est en bon accord avec la détermination précédente. On doit remarquer que cette forte ségrégation se traduit cependant par une concentration relativement faible dans les dislocations. En effet à 750 °C, $C_v = 10^{-3}$ at% ce qui implique $C_d \simeq 10^{-1}$ at%. Ce résultat justifie à postériori l'utilisation de la relation <IV-9> qui n'est correcte que si la concentration en soluté reste faible.

▶ *Remarques :*

■ La théorie élastique permet de calculer l'énergie libre de liaison soluté-dislocation. Cependant, en général, elle ne conduit à des résultats en accord avec les valeurs expérimentales que si l'on utilise dans le calcul les valeurs du facteur de taille $\eta_a$ obtenues expérimentalement (cf. [84] p.356). Pour les systèmes que nous avons étudié, il n'y a pas à notre connaissance de mesures expérimentales des $\eta_a$. Si l'on effectue le calcul de $F_b$ en utilisant les facteurs de taille déterminés à partir de la théorie élastique on obtient à 25°C, cf. *ANNEXE 3* :

dans l'argent
$$\begin{cases} F_b^{Fe} = -6{,}388 \text{ kcal/at.g} \\ F_b^{Co} = -6{,}526 \text{ kcal/at.g} \end{cases}$$

dans le cuivre
$$F_b^{Ru} = -2{,}762 \text{ kcal/at.g}$$

On peut noter que:

►l'on obtient une valeur de $F_b$ relativement faible pour le système cuivre-ruthénium.Ceci laisse penser que la théorie élastique prévoit dans ce cas un facteur de taille trop faible.

►dans l'argent,le calcul conduit à $F_{b1}^{Fe} > F_{b1}^{Co}$ ( *ANNEXE 3*,TABLEAU A III-1 ),puisque dans la théorie élastique le facteur de taille relatif au fer est inférieur à celui du cobalt.L'énergie libre de liaison fer-dislocation $F_b^{Fe}$ reste supérieure à celle du cobalt,ce qui est contraire à nos résultats expérimentaux.On doit cependant remarquer que, pour le système argent-fer,on obtient une énergie en accord avec l'évaluation que nous avons faite.En effet,à partir de $F_b^{Fe} = - 6,388$ kcal/at.g à 25 °C on peut calculer $U^{Fe}$ au moyen de l'expression <IV-11> ;on obtient:

$$U^{Fe} = - 7,150 \text{ kcal/at.g}$$

■ Si l'on suppose, comme nous l'avons fait, qu'il n'y a pas de ségrégation du nickel, on peut atteindre au moyen de la relation <IV-6> les paramètres d'autodiffusion du cuivre le long des dislocations :

$$D_d = 1,92 \exp(- 36000/RT)$$

Ces valeurs sont obtenues en prenant pour la section efficace des dislocations $S = 10^{-14}$ cm$^2$.s$^{-1}$ et pour l'autodiffusion en volume du cuivre [93 ] :

$$D_v = 0,78 \exp(- 50500/RT)$$

Dans le cuivre on a donc un rapport $Q_d/Q_v$ égal à 0,71 alors que cette expression est de 0,45 dans l'argent. Si l'on se réfère toujours au mécanisme lacunaire on a :

$$Q_d = H_f^d + H_m^d = H_f + \Delta H_f^d + H_m^d$$

D'après cette relation, la diffusivité, relativement faible, le long des dislocations du cuivre ne peut être due qu'au terme$[\Delta H_f^d + H_m^d]$. En effet, les énergies de formation d'une lacune $H_f$ sont voisines dans le cuivre et dans l'argent.

## V-CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons montré que les valeurs élevées des coefficients d'hétérodiffusion le long des dislocations permettent d'expliquer les écarts à la loi d'Arrhénius log D = f(1/T) signalés dans le chapitre précédent.

Pour interpréter ces coefficients très élevés, nous avons fait l'hypothèse d'une ségrégation notable des éléments peu solubles le long des défauts linéaires. Les énergies libres d'interaction ont pu être chiffrées en supposant des mécanismes de diffusion identiques dans le cristal "sain" et dans les dislocations, pour le solvant et les solutés. Il faut noter que cette supposition n'est justifiable que si la diffusion en volume des solutés s'effectue à l'aide d'un mécanisme identique à celui du solvant, ce qui est le cas, apparemment, pour les éléments étudiés .

# CONCLUSIONS GENERALES

Le but de ce travail était d'étudier l'hétérodiffusion des éléments métalliques peu solubles. Pour cela, nous avons d'abord déterminé les conditions expérimentales qui permettent de résoudre les problèmes particuliers posés par ces éléments. Nous avons ensuite étudié la diffusion du fer, du cobalt et du ruthénium dans des échantillons monocristallins de cuivre et d'argent. Pour comparer nos résultats à ceux qui sont généralement obtenus pour des solutés très solubles, nous avons fait également des mesures d'autodiffusion de l'argent et des mesures de diffusion du nickel dans le cuivre; ces deux séries d'expériences ont été effectuées sur des échantillons identiques à ceux utilisés précédemment. Les résultats essentiels qui se dégagent de cette étude sont les suivants :

● Les courbes de pénétration dans les échantillons monocristallins suivent des lois simples caractéristiques d'une cinétique en volume si l'on a tenu compte des conditions particulières imposées par la très faible solubilité de ces éléments.

Une étude précise suppose donc la connaissance des solubilités : nous les avons déterminées pour chaque soluté.

● Les diagrammes d'Arrhénius log D = f(1/T) présentent une courbure positive très prononcée à des températures relativement élevées, ce qui les différencie de ceux obtenus pour l'autodiffusion ( ou pour l'hétérodiffusion des solutés très solubles).

● Dans le domaine des hautes températures, on peut calculer des paramètres de diffusion qui sont compatibles avec un mécanisme lacunaire. Ces paramètres peuvent d'ailleurs être interprétés dans le cadre des théories actuelles en faisant des hypothèses généralement admises pour les solutés métalliques.

● La superposition d'une diffusion le long des dislocations à la diffusion en volume,explique les écarts à la loi d'Arrhénius ; deux types d'expériences nous permettent de justifier cette hypothèse :

► en réduisant le taux de dislocations, nous avons observé une diminution du coefficient de diffusion du ruthénium dans le cuivre à 792 °C ;

► en effectuant des diffusions de très courte durée, nous avons obtenu des courbes de pénétration dont l'allure et l'évolution en fonction du temps de traitement rappellent les phénomènes observés pour la diffusion intergranulaire.

● Les interactions impureté-dislocation expliquent l'influence très marqué des dislocations sur la diffusion d'éléments peu solubles. De fortes interactions s'accompagnent en effet d'une ségrégation autour des défauts linéaires ($C_d/C_v$ élevé), ce qui a pour effet d'accroître la diffusion le long de ces défauts en augmentant leur section efficace.

● En utilisant les modèles de HART ou de BREBEC, nous avons pu calculer les paramètres de diffusion le long des dislocations pour les différents solutés étudiés. Ces paramètres dépendent de l'espèce qui diffuse et de la nature du du réseau hôte . Ainsi :

► dans le cuivre à 750 °C, le rapport $D_d/D_v$ relatif au système cuivre-ruthénium est cent fois plus fort que celui qui correspond au système cuivre nickel. Les très fortes valeurs des rapports $D_d/D_v$ obtenus pour le système cuivre-ruthénium expliquent l'influence des dislocations sur la cinétique de diffusion de ce soluté à des températures aussi élevées que 900 °C.

► Les rapports $Q_d/Q_v$ sont de l'ordre de 0,3 - 0,4 pour la diffusion dans l'argent et de l'ordre de 0,6 - 0,7 pour la diffusion dans le cuivre.

● Pour chiffrer les énergies libres d'interaction, nous avons dû supposer des mécanismes identiques dans le cristal "sain" et le long des dislocations, pour la diffusion du solvant et du soluté :

► Pour le système cuivre-ruthénium on obtient, par exemple à 750 °C $C_d/C_v = 100$ soit $F_b^{Ru} = -9$ kcal/at.g.

► Pour les systèmes argent-fer et argent-cobalt, on peut calculer

$$F_b^{Fe} - F_b^{Co} = -2 \text{ kcal/at.g}$$

ce qui implique des facteurs de taille différents bien que ces deux éléments aient des solubilités identiques.

Pour justifier ces calculs et l'hypothèse d'un mécanisme lacunaire pour la diffusion le long des dislocations, il faudrait pouvoir mesurer ces énergies par d'autres méthodes.

*ANNEXE 1*

## CALCUL DE $\Delta Q$ SUIVANT LA METHODE DE LE CLAIRE

LE CLAIRE utilise l'expression :

$$\Delta Q = \Delta H_f + \Delta H_{m2} - C$$

### 1) Calcul de $\Delta H_f$

Dans un métal noble, si l'on suppose que le potentiel créé par l'impureté est du type :

$$V(r) = \frac{\beta z}{r} \exp(- qr)$$

l'énergie d'interaction lacune-impureté $\Delta H_f$ est alors :

$$\Delta H_f = - V(R_o)$$

où $R_o$ est la distance entre l'impureté et la lacune. (pour l'argent $R_o$= 5,44 u.a)

$q$ correspond au paramètre d'écran. (pour l'argent q=0,901 u.a)

$\beta$ ne dépend que de z pour une matrice donnée. Il a été calculé au moyen des équations établies par ALFRED et MARCH [16] :

$$\begin{cases} E_F(q+R_c) = \frac{z}{R_c^2} + \frac{4}{q\,\pi} (2E_F)^{\frac{3}{2}} . R_c \\ - z\beta \exp(- qR_c) = R_c . E_F \end{cases}$$

les deux inconnues $\beta$ et $R_c$ peuvent être calculées si l'on se fixe z ( TABLEAU A I-1 )
$E_F$ est l'énergie de Fermi pour le métal considéré ( $E_F$= 0,203 u.a pour l'argent).

### 2) Calcul de $\Delta H_{m2}$

Pour le calcul de $\Delta H_{m2}$, nous avons utilisé le modèle proposé par HUNTINGTON et Coll. [12] :

En position de col, l'atome qui diffuse est situé à mi-chemin entre deux demi-lacunes dont les charges -1/2 sont espacées d'une distance égale à deux fois $(11/16)R_o$.

$\Delta H_{m2}$ s'exprime donc par :

$$\Delta H_{m2} = -2\left(\frac{1}{2}\right) V\left(\frac{11}{16} R_o\right) - \Delta H_f$$

### 3) Calcul de C

Le terme C peut être calculé à partir de l'expression :

$$C = \frac{D_o^B}{D_o^A} f \exp\left(\frac{C}{R.T}\right) \frac{(\Delta H_{m_2}-\Delta H_{m_1}) \exp\left(-\frac{\Delta H_{m_2}+\Delta H_{m_1}}{R.T}\right) + \frac{7}{2} F (\Delta H_{m_2}-\Delta H_{m_3}) \exp\left(-\frac{\Delta H_{m_2}+\Delta H_{m_3}}{RT}\right)}{\left[\exp(-\Delta H_{m_1}/RT) + \frac{7}{2} F \exp(-\Delta H_{m_3}/RT)\right]^2}$$

Il faut donc connaitre $D_o^A$ , $D_o^B$ , f, $\Delta H_{m1}$, $\Delta H_{m3}$ et $\Delta H_{m2}$

$D_o^A$ et $D_o^B$ sont donnés par l'expérience,

f est égal à 9/11.

• *CALCUL DE* $\Delta H_{m_1}$: $\Delta H_{m1}$ correspond à la modification d'enthalpie nécessaire pour provoquer un saut de type $W_1$ ( FIGURE 1). En position de col, l'atome d'argent qui diffuse est entouré de deux demi-lacunes. Ces défauts sont à des distances $r_1$ et $r_2$ de l'impureté. On a donc :

$$\Delta H_{m1} = -\frac{1}{2} V(r_1) - \frac{1}{2} V(r_2) - \Delta H_f \quad \text{dans ce cas} \quad r_1 = r_2 = 1{,}106\ R_o$$

• *CALCUL DE* $\Delta H_{m_3}$: Il y a 7 atomes de solvant qui sont proches de la lacune et qui peuvent donner lieu à un saut de type $W_3$. En fait certains de ces sites sont équivalents et l'on n'a que trois catégories de sauts ( FIGURE 31 ). Dans le premier cas, qui intéresse deux sites, chacun de ces sites la lacune et l'hétéro-atome sont localisés aux sommets d'un triangle isocèle ( FIGURE 32).L'énergie $\Delta H_{m_3}$ qui est nécessaire au passage d'un des atomes de solvant de sa position d'équilibre à la position de col se calcule dans chaque cas comme $\Delta H_{m_1}$.Pour le premier cas:

$$\Delta H'_{m3} = -\frac{1}{2} V(r'_1) - \frac{1}{2} V(r'_2) - \Delta H_f$$

$r_1'$ et $r_2'$ représentent les distances entre l'atome d'impureté et les centres de gravité des deux demi-lacunes, lorsque l'atome de solvant qui diffuse est en position de col. Des expressions similaires peuvent être obtenues dans le second cas (qui groupe quatre sites équivalents) et le troisième cas qui correspond au dernier des sept sites :

$$\Delta H''_{m3} = -\frac{1}{2} V(r''_1) - \frac{1}{2} V(r''_2) - \Delta H_f$$

$$\Delta H'''_{m3} = -\frac{1}{2} V(r'''_1) - \frac{1}{2} V(r'''_2) - \Delta H_f$$

La moyenne de $\Delta H_{m3}$, qui a le même signe que z, peut alors être atteinte de la manière suivante :

$$\exp(-\Delta H_{m3}/RT) = \frac{1}{7}\left[2\exp(-\Delta H'_{m3}/RT) + 4\exp(-\Delta H''_{m3}/RT) + \exp(-\Delta H'''_{m3}/RT)\right]$$

Pour ce calcul, nous avons pris RT = 2 kcal/at.g ( ce qui correspond à T = 807 °C). Les résultats relatifs à l'hétérodiffusion du fer et du cobalt dansl'argent sont reportés dans le TABLEAU A I-2.

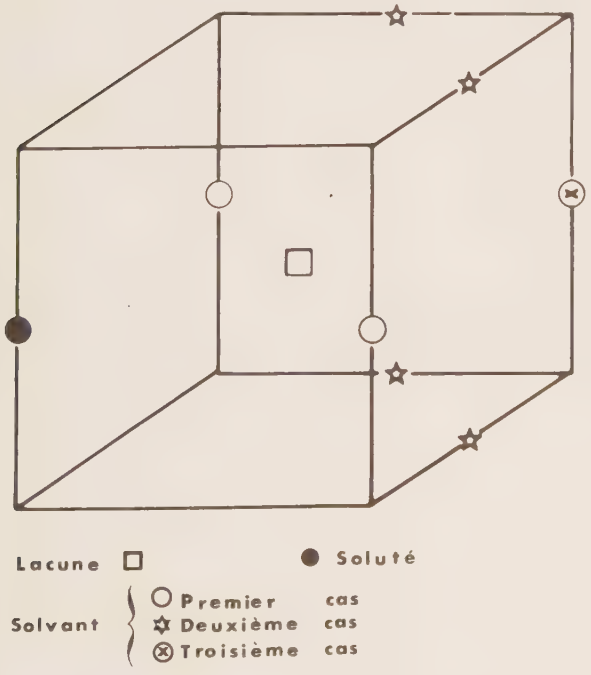



FIGURE 31 :
ATOMES DE SOLVANT POUVANT DONNER LIEU
A DES SAUTS DE TYPE $W_3$

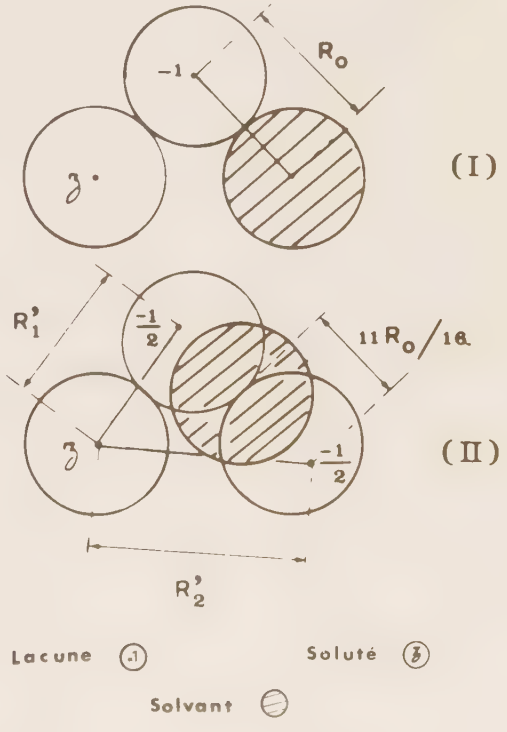



FIGURE 32 :
POSITION D'EQUILIBRE (I) ET POSITION DE COL (II)
POUR UN SAUT DE TYPE $W_3$ ( premier cas )

TABLEAU A I - 1

| z | β | $\Delta H_f$ | $\Delta H_{m2}$ | $\Delta H_{m1}$ | $\Delta H_{m3}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| - 3 | 2,65 | | 38,8 | | |
| - 2 | 2,04 | 3,47 | 19,92 | | |
| - 0,5 | 1,22 | 0,516 | 2,974 | - 0,232 | - 0,102 |
| - 0,45 | 1,20 | 0,457 | 2,623 | - 0,209 | - 0,064 |

Les énergies sont exprimées en kcal/at.g

TABLEAU A I - 2

| SOLUTE | z | $D_o$ $(cm^2 . s^{-1})$ | C | $\Delta H_f + \Delta H_{m2}$ | $\Delta Q_{calculé}$ | $\Delta Q_{exp.}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fer | - 0,5 | 2,6 | 0,370 | 3,490 | 3,120 | 3 |
| Cobalt | - 0,45 | 1,9 | 0,280 | 3,080 | 2,800 | 2,750 |

le terme C est calculé pour RT = 2 kcal/at.g

les énergies sont exprimées en kcal/at.g

TABLEAU A I - 3

DISTANCES INTERVENANT DANS LE CALCUL DE $H_f$, $H_{m1}$, $H_{m2}$ et $H_{m3}$

| POUR CALCULER ↓ | DISTANCES EN UNITE ATOMIQUE | | | |
|---|---|---|---|---|
| | DANS L'ARGENT | | DANS LE CUIVRE | |
| | $r_1$ | $r_2$ | $r_1$ | $r_2$ |
| $\Delta H_f$ | 5,440 | 5,440 | 4,81 | 4,81 |
| $\Delta H_{m2}$ | 3,740 | 3,740 | 3,368 | 3,368 |
| $\Delta H_{m1}$ | 5,766 | 5,766 | 5,099 | 5,099 |
| $\Delta H'_{m3}$ | 5,535 | 8,450 | 4,894 | 7,468 |
| $\Delta H''_{m3}$ | 5,010 | 10,805 | 4,428 | 9,124 |
| $\Delta H'''_{m3}$ | 4,419 | 12,460 | 3,908 | 10,523 |

*ANNEXE 2*

## DIFFUSION LE LONG DES DISLOCATIONS

Pour déterminer les coefficients de diffusion le long des dislocations, nous avons utilisé une analyse simplifiée [ 32 ] , [ 94 ] analogue à celle que FISCHER [ 33 ] a proposé pour la diffusion intergranulaire.

Par analogie avec le modèle établi pour les joints de grains, on suppose qu'une dislocation correspond à un cylindre de rayon $r_d$ faible et constant, dans lequel le coefficient de diffusion a la valeur $D_d$ .

Si l'on considère une seule dislocation dont l'axe OX est perpendiculaire à la surface libre du cristal, on a d'après la seconde équation de Fick :

► dans le volume (c'est à dire $r>r_d$ et $x>0$)

$$D_v \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] = \frac{\partial C}{\partial t}$$

► dans la dislocation (c'est à dire pour $r<r_d$ et $x>0$)

$$D_d \left[ \frac{\partial^2 C'}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C'}{\partial r} + \frac{\partial^2 C'}{\partial x^2} \right] = \frac{\partial C'}{\partial t}$$

Dans la mesure où $r_d$ est petit , on peut supposer que la concentration C' à l'intérieur de la dislocation ne dépend que de x. D'autre part, quelque soit x on a pour $r = r_d$ , $C = C'$. On doit donc résoudre l'équation :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_v \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right]$$

pour $r>r_d$ et $x>0$, avec la condition initiale $C = 0$ pour $t \leqslant 0$ et les conditions aux limites :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_d \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{2D_v}{r_d} \frac{\partial C}{\partial r} \qquad \text{pour } r = r_d \text{ et } x > 0$$

$$C = C_o \qquad \text{pour } x = 0 \text{ et } r > r_d$$

Le système peut alors être résolu rigoureusement en s'inspirant de la méthode utilisée par WHIPPLE pour les joints de grains [ 85 ], mais on aboutit à une solution difficilement utilisable.

En revanche, le système peut être résolu d'une manière approchée en reprenant les hypothèses utilisées par FISCHER à savoir :

► On suppose que la substance diffusante n'atteint le cristal "sain" que par l'intermédiaire de la dislocation. Ceci revient à supposer d'une part que $D_d$ est très supérieur à $D_v$ et d'autre part que les phénomènes sont analysés assez loin de la surface libre du cristal pour pouvoir négliger la diffusion directe en volume.

► On suppose qu'il s'établit un régime presque stationnaire le long de la dislocation, c'est à dire qu'au bout d'un certain temps on aura :

$$\left[\frac{\partial C'}{\partial t}\right]_x = 0$$

On a alors à résoudre le système suivant :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial C}{\partial t} = D_v \left[\dfrac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial C}{\partial r}\right] & \text{pour } r > r_d \\ D_d \dfrac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \dfrac{2D_v}{r_d}\dfrac{\partial C}{\partial r} = 0 & \text{pour } r = r_d \end{cases}$$

Avec ce modèle on aboutit à la solution :

<AII-1>
$$\frac{C}{C_o} = \exp\left(- x \sqrt{\frac{8 . D_v \varphi(t)}{\pi^2 . r_d^2 . D_d}}\right) . g(t,r)$$

dans cette expression

$$\varphi(t) = \int_0^\infty \exp(- D_v t u^2) \frac{du}{u\left[J_o^2(ur_d) + Y_o^2(ur_d)\right]}$$

et $J_o$ et $Y_o$ sont les fonctions de Bessel d'ordre zéro de première et seconde espèces.

On a donc, comme dans la solution de FISCHER, le logarithme de la concentration spécifique qui varie linéairement avec la profondeur:

$$\ln (C/C_o) = - x \sqrt{\frac{8 D_v . \varphi(t)}{\pi^2 . r_d^2 . D_d}} + \text{cste}$$

la pente de la droite $\log(C/C_o) = f(x)$ permet donc de connaitre $D_d$ si on se fixe

*ANNEXE 2*

## DIFFUSION LE LONG DES DISLOCATIONS

Pour déterminer les coefficients de diffusion le long des dislocations, nous avons utilisé une analyse simplifiée [ 32 ] , [ 94 ] analogue à celle que FISCHER [ 33 ] a proposé pour la diffusion intergranulaire.

Par analogie avec le modèle établi pour les joints de grains, on suppose qu'une dislocation correspond à un cylindre de rayon $r_d$ faible et constant, dans lequel le coefficient de diffusion a la valeur $D_d$ .

Si l'on considère une seule dislocation dont l'axe OX est perpendiculaire à la surface libre du cristal, on a d'après la seconde équation de Fick :

► dans le volume (c'est à dire $r>r_d$ et $x>0$)

$$D_v \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] = \frac{\partial C}{\partial t}$$

► dans la dislocation (c'est à dire pour $r<r_d$ et $x>0$)

$$D_d \left[ \frac{\partial^2 C'}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C'}{\partial r} + \frac{\partial^2 C'}{\partial x^2} \right] = \frac{\partial C'}{\partial t}$$

Dans la mesure où $r_d$ est petit , on peut supposer que la concentration C' à l'intérieur de la dislocation ne dépend que de x. D'autre part, quelque soit x on a pour $r = r_d$ , $C = C'$. On doit donc résoudre l'équation :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_v \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right]$$

pour $r>r_d$ et $x>0$, avec la condition initiale $C = 0$ pour $t \leqslant 0$ et les conditions aux limites :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_d \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{2D_v}{r_d} \frac{\partial C}{\partial r} \qquad \text{pour } r = r_d \text{ et } x > 0$$

$$C = C_o \qquad \text{pour } x = 0 \text{ et } r > r_d$$

Le système peut alors être résolu rigoureusement en s'inspirant de la méthode utilisée par WHIPPLE pour les joints de grains [ 85 ], mais on aboutit à une solution difficilement utilisable.

En revanche, le système peut être résolu d'une manière approchée en reprenant les hypothèses utilisées par FISCHER à savoir :

► On suppose que la substance diffusante n'atteint le cristal "sain" que par l'intermédiaire de la dislocation. Ceci revient à supposer d'une part que $D_d$ est très supérieur à $D_v$ et d'autre part que les phénomènes sont analysés assez loin de la surface libre du cristal pour pouvoir négliger la diffusion directe en volume.

► On suppose qu'il s'établit un régime presque stationnaire le long de la dislocation, c'est à dire qu'au bout d'un certain temps on aura :

$$\left[\frac{\partial C'}{\partial t}\right]_x = 0$$

On a alors à résoudre le système suivant :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial C}{\partial t} = D_v \left[\dfrac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial C}{\partial r}\right] & \text{pour } r > r_d \\ D_d \dfrac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \dfrac{2D_v}{r_d}\dfrac{\partial C}{\partial r} = 0 & \text{pour } r = r_d \end{cases}$$

Avec ce modèle on aboutit à la solution :

<AII-1>
$$\frac{C}{C_o} = \exp\left(- x \sqrt{\frac{8 . D_v \varphi(t)}{\pi^2 . r_d^2 . D_d}}\right) . g(t,r)$$

dans cette expression

$$\varphi(t) = \int_o^\infty \exp(- D_v t u^2) \frac{du}{u\left[J_o^2(ur_d) + Y_o^2(ur_d)\right]}$$

et $J_o$ et $Y_o$ sont les fonctions de Bessel d'ordre zéro de première et seconde espèces.

On a donc, comme dans la solution de FISCHER, le logarithme de la concentration spécifique qui varie linéairement avec la profondeur:

$$\ln (C/C_o) = - x \sqrt{\frac{8 D_v . \varphi(t)}{\pi^2 . r_d^2 . D_d}} + \text{cste}$$

la pente de la droite $\log(C/C_o) = f(x)$ permet donc de connaitre $D_d$ si on se fixe

$r_d$ et $\varphi(t)$.

L'expression $\varphi(t)$ ne dépend que du paramètre P :

$$P = \frac{D_v t}{r_d^2}$$

Elle a été tabulée pour P variant entre $10^{-1}$ et $2{,}2.10^{-3}$ [32] . Pour les grandes valeurs de P on a :

$$\varphi(t) = \varphi(P) = \frac{\pi^2}{2} \left[ \frac{1}{\ln(4p) - 2\gamma} - \frac{\gamma}{[\ln(4p) - 2\gamma]^2} \cdots \right]$$

où $\gamma = 0{,}57722$.

Cette fonction $\varphi(t)$ varie très peu avec le temps de traitement : d'après PAVLOV [94] , elle varie de 3,77 à 0,435 quand $D_v t/r_d^2$ varie entre 0,28 et 3,162.

La fonction g(r,t) correspond au quotient de la concentration à une distance r de l'axe OX par la concentration dans la dislocation, pour une valeur de x donnée. Cette fonction ne dépend que de deux paramètres :

$$P = \frac{D_v t}{r_d^2} \qquad \text{et} \qquad z = \frac{r}{r_d}$$

Si l'on a un réseau de dislocations parallèles de densité $\rho$, l'équation <AII-1> reste vérifiée dans la mesure où l'on peut considérer que chaque dislocation agit, du point de vue de la diffusion, comme si elle était seule. A une température donnée, la valeur de P est fixée par la durée de l'expérience. On ne pourra donc déterminer $D_d$ au moyen de l'expression <AII-1> que si la fonction g(r) est nulle pour $z \geqslant (L/r_d)$ et la valeur de P considérée. L représente la distance moyenne entre deux dislocations.

*ANNEXE 3*

## CALCUL DE L'ENERGIE DE LIAISON SOLUTE-DISLOCATION AU MOYEN DE LA THEORIE ELASTIQUE [84],[95]

L'énergie libre de liaison soluté-dislocation $F_b$ a été calculée,[84],[95], à partir de la théorie élastique:

<A III-1>
$$F_b = F_{b1} + F_{b2} + F_{b3}$$

Dans cette expression, $F_{b1}$ , $F_{b2}$ et $F_{b3}$ représentent les termes dûs respectivement :

- aux interactions élastiques provenant de la différence de taille des des atomes de soluté et de solvant,
- aux interactions élastiques correspondant à la différence des constantes élastiques du soluté et du solvant,
- aux interactions électriques.

On néglige donc les interactions chimiques et diverses interactions dues à l'entropie de configuration et à l'entropie de vibration. Nous calculerons successivement ces trois termes en nous limitant au cas des interactions soluté-dislocation coin.

### 1) Interactions dues à la différence de taille :

Cette interaction, qui donne en général la plus forte contribution, est due au fait que l'atome de soluté a une taille différente de celle des atomes de solvant.

Dans le modèle de l'inclusion sphérique,l'interaction soluté-dislocation coin correspond à :

$$F_1 = \frac{1}{\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \mu.b.\eta_a.v \frac{\sin\theta}{r}$$

Dans cette expression :

$\nu$ est le coefficient de Poisson du solvant,

$\mu$ le module de cisaillement du solvant,

b le vecteur de Burgers d'une dislocation coin du solvant,

v le volume atomique du solvant,

r et $\theta$ les coordonnées polaires de l'atome de soluté dans un plan perpendiculaire à la ligne de dislocation.

$\eta_a$ le facteur de taille du soluté est calculé au moyen de la relation :

<AIII-2> $$\eta_a = X \frac{a' - a}{a}$$

a est le rayon de la sphère atomique relative au solvant,

a' le rayon de la sphère atomique relative au soluté,

X peut être calculé à partir des modules de compressibilité du solvant ($\chi$) et du soluté ($\chi'$); ce terme est en fait toujours voisin de un:

$$X = \frac{3(1-\nu).\chi}{2(1-2\nu)\chi' + (1+\nu)\chi} \simeq 1$$

La valeur de l'énergie de liaison $F_{b1}$ est trouvée en calculant $F_1$ pour $\theta = \pm\pi/2$ et $r = b$ :

<AIII-3> $$F_{b1} = -\frac{1}{\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \mu.v.|\eta_a|$$

**2) Interactions dues à la différence des constantes élastiques:**

La premiere interaction ne tient compte que de la différence de taille entre solvant et soluté. Il existe cependant une autre contribution due au fait que solvant et soluté ont des constantes élastiques différentes.

D'aprés le calcul effectué par ESHELBY, on obtient pour une interaction soluté-dislocation coin :

$$F_2 = \frac{\mu.b^2.v}{8\pi^2.(1-\nu)^2.r^2} \eta_\mu \left[1 - \sin^2\theta\left[1 - \frac{2}{3}(1+\nu)(1-2\nu)\frac{\eta_\chi}{\eta_\mu}\right]\right]$$

$$\eta_\mu = \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dC}$$

$$\eta_\chi = \frac{1}{\chi} \frac{d\chi}{dC}$$

soit pour r = b et $\theta = \pm \pi/2$ :

<A III-4>

$$F_{b2} = \frac{\mu . v . (1+\nu) . (1-2\nu)}{12 . \pi 2 . (1-\nu)2} \eta_\chi$$

3) Interactions électriques :

Ce troisième terme est dû au fait qu'une dislocation est entourée d'un champ électrique qui peut interagir avec le champ de l'atome soluté. FRIEDEL indique que, pour une dislocation coin, l'énergie d'interaction est égale à :

$$F_3 = \frac{2\pi(1-2\nu)\ E_F Z\ b\ \sin\theta\ \cos(2k_F r - \pi/4)}{5(1-\nu)\ (2\pi k_F a_o + 1)\ k_F^{1/2}\ a_o\ r^{5/2}}$$

$E_F$ est l'énergie de Fermi du solvant,
$k_F$ le vecteur d'onde au niveau de Fermi,
Z l'excès de valence du soluté par rapport au solvant.

Pour r = b et $\theta = \pm \pi/2$, on obtient:

<A III-5>

$$F_{b3} = - \frac{2\pi(1-2\nu)\ E_F\ |Z|\ \cos\ (2k_F b - \pi/4)}{5(1-\nu)\ (1+2\pi k_F a_o)^2\ k_F^{1/2} a_o\ b^{3/2}}$$

Pour tous ces calculs, nous avons utilisé les valeurs numériques données par GSCHNEIDNER [ 96 ] , et nous obtenons l'énergie libre de liaison $F_b$ à la température ambiante (25°C). L'énergie interne de liaison est obtenue en tenant compte de la variation de $F_b$ avec la température:

$$F_b = (1 - xT)\ U$$

où x est égal à $0{,}36.10^{-3}$ pour l'argent et $0{,}25.10^{-3}$ pourle cuivre.

Nous avons reporté dans le TABLEAU A III-1 les différentes valeurs de $F_b$ pour les systèmes argent-fer, argent-cobalt et cuivre-ruthénium.

Comme nous l'avons signalé, l'énergie de liaison soluté-dislocation $F_b$ est en fait très peu différente de $F_{b1}$ .

TABLEAU A III - 1

VALEURS DES ENERGIES DE LIAISON SOLUTE-DISLOCATION A 25 °C

| SOLVANT | SOLUTE | $-F_{b1}$ | $-F_{b2}$ | $-F_{b3}$ | $-F_b$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Argent | Fer | 5,800 | - 0,210 | 0,798 | 6,388 |
| | Cobalt | 6,280 | - 0,286 | 0,532 | 6,526 |
| Cuivre | Ruthénium | 2,180 | - 0,450 | 1,032 | 2,762 |

Les énergies sont exprimées en kcal/at.g

## BIBLIOGRAPHIE


(1) **K.I. HIRANO, M.COHEN, B.L. AVERBACH,** Acta Met., 11, 463, (1963).

(2) **T. HIRONE, H. YAMAMOTO,** J. Phys. Soc. Japan, 16, 455, (1961).

(3) **K.I. HIRANO, R.P. AGARWALA, M. COHEN,** Acta Met., 10, 857, (1962).

(4) **N.L. PETTERSON, S.J. ROTHMAN,** Phys. Rev., B 1, 3264, (1970).

(5) **A.D. LE CLAIRE, A.B. LIDIARD,** Phil. Mag., 1, 518, (1955).

(6) **J.R. MANNING,** Phys. Rev., 128, 2169, (1962).

(7) **J.R. MANNING,** Phys. Rev., 136, A 1758, (1964).

(8) **C. WERT,** Phys. Rev., 79, 601, (1950).

(9) **G.H. VINEYARD,** J. Phys. Chem. Solids, 3, 121, (1957).

(10) **Y. QUERE,** *"Défauts Ponctuels dans les métaux"*, Masson, PARIS (1967).

(11) **H.B. HUNTINGTON, F. SEITZ,** Phys. Rev., 61, 315, (1942).

(12) **H.B. HUNTINGTON,** Phys. Rev., 61, 325, (1942).

(13) **C. ZENER,** J. of Appl. Phys., 22, 372, (1951).

(14) **D. LAZARUS,** Phys. Rev., 93, 973, (1954).

(15) **A.D. LE CLAIRE,** Phil. Mag., 7, 141, (1962).

(16) **L.C.R. ALFRED, N.H. MARCH,** Phys. Rev., 103, 877, (1956).

(17) **G.K. CORLESS, N.H. MARCH,** Phil. Mag., 6, 1285, (1961).

(18) **G.K. CORLESS, N.H. MARCH,** Phil. Mag., 8, 1765, (1962).

(19) **J. FRIEDEL,** Phil. Mag., 43, 153, (1952).

(20) **J. L. DEPLANTE, A. BLANDIN,** J. Phys. Chem. Solids, 26, 381, (1965)

(21) **J. FRIEDEL,** Nuovo Cim., 7, 287, (1958).

(22) **J. FRIEDEL,** Can. J. Phys., 34, 1190, (1956).

(23) **A. SEEGER, H. MEHRER,** *" Vacancies and interstitials in metals ."*, Conf. JULICH 1968
Eds : A. SEEGER, D. SCHUMACHER, J. DIEHL, W. SCHILLING, North Holland Publ. Comp., p 1.

(24) **H. MEHRER, A. SEEGER,** Phys. Stat. Sol., 35, 313, (1969).

(25) **A. SEEGER, D. SCHUMACHER,** Mat. Sci. Eng., 2, 31, (1967).

(26) **A.S. NOWICK, G.J. DIENES,** Phys. Stat. Sol., 24, 461, (1967).

(27) **L.M. LEVINSON, F.R. NABARRO,** Acta Met., 15, 785, (1967).

(28) **Y. ADDA, J. PHILIBERT,** *" La diffusion dans les solides "*, Presses Univ. de France, PARIS (1966)

(29) **R.W. BALLUFFI,** Phys. Stat. Sol., 42, 11, (1970).

(30) **E.W. HART,** Acta Met., 5, 597, (1957).

(31) **A.J. MORTLOCK,** Acta Met., 8, 132, (1960).

(32) **G. BREBEC,** Rapport C.E.A., R 2831, (1965)

(33) **J.C. FISCHER,** J. Appl. Phys., 22 74, (1951).

(34) **F. MOYA,** Thèse Doctorat d'Etat, MARSEILLE (1970).

(35) **H.J. LEVINSTEIN, W.H. ROBINSON,** Trans. of Metall. Soc. of A.I.M.E., 224, 1292, (1962).

(36) **F. CABANE-BROUTY, B. RUZE,** Métaux, Corrosion Industries, 343, (1964).

(37) **J. PAOLLILO,** Thèse 3ème Cycle, MARSEILLE (1972).

(38) **F.W. YOUNG,** J. Phys. and Chem. of Solids, 28, suppl. I, 789, (1967).

(39) **F.W. YOUNG,** J. Appl. Phys., 32, 192, (1961).

(40) **T. ANDERSEN, G. SORENSEN,** Can. J. Phys., 46, 483, (1968).

(41) **P.L. GRUNZIN,** Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 86, 289, (1952).

(42) **G. SIEBEL,** Int. J. Appl. Rad. Isotopes, 15, 679, (1964).

(43) **J.G. MULLEN,** Phys. Rev., 121, 1649, (1961).

(44) **T. HIRONE, S. MIURA, T. SUZUOKA,** J. Phys. Soc. Japan, 16, 2456, (1961).

(45) **C.B. PIERCE, D. LAZARUS,** Phys. Rev., 114, 686, (1959).

(46) **T.S. LUNDY, J.F. MURDOCK,** J. Appl. Phys., 33, 1671, (1962).

(47) **G.P. WILLIAMS, Jr. and L. SLIFKIN,** Acta Met., 11, 319, (1963)

(48) **S. BADRIARAYANAN, H.B. MATHUR,** Indian J. of Pure and Appl. Phys., 8, 324, (1970).

(49) **A.J. MORTLOCK,** Trans. of Metall. Soc. of A.I.M.E., 242, 1963, (1968).

(50) **D.L. STYRIS, C.T. TOMIZUKA,** J. Appl. Phys., 34, 1001, (1963).

(51) **J. BERNARDINI, A. COMBE-BRUN, J. CABANE,** Scripta Met., 3, 591, (1969).

(52) **T. HIRONE, T. SUZUOKA, S. MIURA, H. YAMAMOTO, K. ADACHI**, Proc. Internat. Conf. Cryst. Lat. Def. (1962), J. Phys. Soc. Japan, 18, 213, (1963).

(53) **W.A. JOHNSON**, Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs., 143, 107, (1941).

(54) **R.E. HOFFMAN, D. TURNBULL**, J. Appl. Phys., 22, 634, (1951) et 22, 984, (1951).

(55) **R.D. JOHNSON, A.B. MARTIN**, Phys. Rev., 86, 642, (1952).

(56) **L. SLIFKIN, D. LAZARUS, C.T. TOMIZUKA**, J. Appl. Phys., 23, 1032, (1952).

(57) **C.T. TOMIZUKA, E. SONDER**, Phys. Rev., 103, 1182, (1956).

(58) **NACHTRIEB, PETIT, WEHIENBERG**, J. Chem. Phys., 26, 106, (1957).

(59) **G. AIROLDI, E. GERMAGNOLI**, Energia Nucleare, 196, 445, (1960).

(60) **J. KUCERA**, Czech. J. Phys., B 14, p. 915, (1964).

(61) **RENOUF** Thèse Doctorat d'Etat, PARIS (1964).

(62) **S.J. ROTHMAN, N.L. PETERSON, J.T. ROBINSON**, Phys. Stat. Sol., 39, 635, (1970)

(63) **G. TAMMANN, W. OELSEN**, Z. Anorg. Chem., 186, 277, (1930).

(64) **G. TAMMANN, W. OELSEN**, Z. Anorg. Chem., 186, 279, (1930).

(65) **J.O. LINDE**, Ann. Physik., 15, 231, (1932).

(66) **J. BERNARDINI, A. COMBE-BRUN, J. CABANE**, C. Acad. Sc. PARIS, série C, 269, 287, (1969).

(67) **W. HUME ROTHERY**, Phase Stability in Metals and Alloys. Batelle Institute Materials Science Colloquia (1966) Eds. Mc. GRAW-HILL, NEW-YORK (1967).

(68) **J.F. FREEDMAN, A.S. NOWICK**, Acta Met., 6, 176, (1958).

(69) **G. TAMMANN, W. OELSEN**, Z. Anorg. Chem., 186, 260, (1930).

(70) **E. RAUB, P. WALTER**, Z. Metallk., 41, 234, (1950).

(71) **I. OBINATA, E. SCHMID** Metallwirtschalt, 12, 101, (1933).

(72) **E. C. ROLLASON, W.B. HYSEL**, J. Inst. Met., 63, 191, (1938).

(73) **E.H. DIX, A.C. HEATH**, Trans A.I.M.E., 78, 164, (1938).

(74) **C.A. MACKLIET**, Phys. Rev. 109, 1964, (1958),

(75) **G. BARREAU, G. BRUNEL, G. CIZERON**, C. R. Acad. Sc. PARIS, série C, 272, 618, (1971).

(76) **T.S. LUNDY, R.A. PADGETT**, Trans. Met. Soc. of A.I.M.E., 242, 1897, (1968).

(77) **C. ZENER**, *" Imperfection in nearly perfect crystals "*, Eds. SHOCLEY, J. WILEY, NEW-YORK, p. 289, (1952).

(78) **P. REIMERS**, Mettall., 22, 577, (1968).

(79) **J. BERNARDINI, F. MOYA, J. CABANE,** à paraitre

(80) **R. C. SUN, C. L. BAUER,** Acta Met., 18, 639, (1970).

(81) **D. TURNBULL, R.E. HOFFMANN,** Acta Met., 2, 419, (1954).

(82) **R.F. CANON, J.P. STARK,** J. Appl. Phys., 40, 4366, (1969).

(83) **Y. QUERE,** C. R. Acad. Sc. PARIS, 251, 367, (1960).

(84) **J. FRIEDEL,** *"Dislocations"*, p. 364, Pergamon Press, Ltd, OXFORD, (1964).

(85) **R.T. WHIPPLE,** Phil. Mag., 45, 1225, (1954).

(86) **T. SUZUOKA,** Trans. Jap. Inst. Met., 2, 25, (1961).

(87) **G. MOYA- GONTIER,** Communication personnelle.

(88) **G.M. HOOD,** Phil. Mag., 21, 305, (1970).

(89) **W. KLEMENT, Jr.,** Trans. of Met. Soc. of A.I. M. E., 227, 965, (1963).

(90) **J. BLETRY,** J. Phys, Chem. Solids, 31, 1263, (1970).

(91) **J. BERNARDINI, A. COMBE- BRUN, J. CABANE,** Scripta Met., 4, 985, (1970).

(92) **J. BERNARDINI, J. CABANE,** à paraitre

(93) **S.J. ROTHMAN, N.L. PETERSON,** Phys. Stat. Sol., 35, 305, (1969).

(94) **P.V. PAVLOV, V.A. PANTELEEV, A.V. MAIOROV,** Fiz. Tvergodo Tela, 6, 382, (1964).

(95) **N.F. FIORE, C.L. BAUER,** Progress in Mat. Sc., 13, 87, (1967).

(96) **K. A. GSCHNEIDNER,** Solid State Phys., vol. 16, Eds. F. SEITZ.

(97) **P. PETRINO, F. MOYA, F. CABANE-BROUTY,** J. of Sol. St. Chem., 2, 439-44, (1970).

(98) **A.S. NOWICK,** J. Appl. Phys., 22, 1182 (1951).

# TABLE DES MATIERES


PAGES

INTRODUCTION

RAPPELS THEORIQUES 3

I - DEFINITIONS ET LOIS DE FICK 5

I - 1 PREMIERE LOI DE FICK 5

I - 2 DEUXIEME LOI DE FICK 5

II - ASPECT ATOMIQUE DE LA DIFFUSION EN VOLUME 6

II - 1 CORRELATION ENTRE LES SAUTS ATOMIQUES 6

II - 2 VARIATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION AVEC LA TEMPERATURE 8

II - 3 DETERMINATION THEORIQUE DES GRANDEURS INTERVENANT DANS LA DIFFUSION 9

II - 3 . 1 Autodiffusion en volume 9

II - 3 . 2 Hétérodiffusion en volume 10

II - 3 . 3 Variation des paramètres de formation et de migration des lacunes avec la température 14

III - DIFFUSION DANS LES DISLOCATIONS 16

METHODES EXPERIMENTALES 19

I - REALISATION DES EXPERIENCES 22

I - 1 PREPARATION DES PLAQUETTES MONOCRISTALLINES 22

I - 2 PREPARATION DES SURFACES 22

I - 2 . 1 Echantillons d'argent 23

I - 2 . 2 Echantillons de cuivre 23

I - 3 DETERMINATION DU TAUX DE DISLOCATIONS 24

I - 4 LES TRACEURS ET LEURS DEPOTS 24

I - 4 . 1 L'argent 110 24

I - 4 . 2 Le fer 59, le cobalt 60, le ruthénium 103 et le nickel 53 25

I - 4 . 3 Mesure et détection des rayonnements 25

I - 5 TRAITEMENTS DE DIFFUSION 26

II - DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION 28

II - 1 TECHNIQUES DE SECTIONNEMENT 28

II - 1 . 1 Dissolution électrolytique 28

II - 1 . 2 Dissolution par formation d'un film mince de corrosion 29

II - 2 TRACE DES COURBES DE PENETRATION A PARTIR DE L'ACTIVITE DES COUCHES SECTIONNEES 29

II - 3 TRACE DES COURBES DE PENETRATION A PARTIR DE L'ACTIVITE RESIDUELLE DE L'ECHANTILLON 30

II - 3 . 1 Rayonnement $\gamma$ 31

II - 3 . 2 Rayonnement $\beta$ 31

II - 4 PRECISION DES MESURES 32

III - PROBLEMES POSES PAR LA NATURE DES ELEMENTS DE TRANSITION ETUDIES 33

III - 1 PROBLEMES LIES AUX TRES FAIBLES SOLUBILITES 34

III - 1 . 1 Premier cas : $M > 2\, C_o\sqrt{Dt/\pi}$ 34

III - 1 . 2 Deuxième cas : $M < 2\, C_o\sqrt{Dt/\pi}$ 35

III - 1 . 3 Troisième cas : $M \ll 2\, C_o\sqrt{Dt/\pi}$ 36

III - 2 ROLE DE L'ATMOSPHERE 38

**HETERODIFFUSION EN VOLUME DU FER, DU COBALT, ET DU RUTHENIUM DANS L'ARGENT ET LE CUIVRE** 41

I - AUTODIFFUSION DANS L'ARGENT 43

I - 1 RESULTATS 43

I - 2 COMPARAISON ENTRE NOS RESULTATS ET LES ETUDES ANTERIEURES 45

I - 3 CONCLUSION 46

II - HETERODIFFUSION ET SOLUBILITE DU FER, DU COBALT ET DU RUTHENIUM 46

II - 1 RESULTATS 47

II - 1 . 1 Solubilités 47

II - 1 . 2 Hétérodiffusion en volume 51

II - 2 DISCUSSION 58

II - 2 . 1 Solubilités 58

II - 2 . 2 Les paramètres de diffusion en volume 61

III - CONCLUSION 64

DIFFUSION LE LONG DES DISLOCATIONS DANS LE CUIVRE ET L'ARGENT 25

I - INTRODUCTION 27

II - ETUDE PRELIMINAIRE 33

II - 1 INFLUENCE DU TAUX DE DISLOCATIONS SUR LA VALEUR DES COEFFICIENTS $D_d$ 33

II - 2 INFLUENCE DU TEMPS DE TRAITEMENT ET DE LA TEMPERATURE SUR LES COURBES DE PENETRATION 33

II - 2 . 1 Températures inférieures à 950 °C 33

II - 2 . 2 Températures supérieures à 950 °C 73

III - DETERMINATION DES PARAMETRES DE DIFFUSION LE LONG DES DISLOCATIONS 74

III - 1 DETERMINATION DE $D_{od}$ ET $Q_d$ A PARTIR DES GRAPHIQUES LOG D = F(1/T) 74

III - 1 . 1 Autodiffusion dans l'argent 75

III - 1 . 2 Systèmes argent-fer et cuivre-ruthénium 77

III - 2 DETERMINATION DE $D_{od}$ ET $Q_d$ PAR DES ETUDES DE COURTE DUREE 78

III - 2 . 1 Système cuivre-ruthénium 78

III - 2 . 2 Système cuivre-nickel 81

III - 3 COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS OBTENUS PAR LE MODELE DE BREBEC ET CEUX OBTENUS PAR LE MODELE DE HART 84

IV - INTERPRETATION ET DISCUSSION 85

IV RELATION ENTRE LA VALEUR DU RAPPORT $\Delta D/D_v$ ET CELLE DU FACTEUR DE TAILLE $\eta_a$ 86

IV - 2 EVALUATION DES ENERGIES DE LIAISON DISLOCATION-SOLUTE 88

IV - 2 . 1 Systèmes argent-fer et argent-cobalt 89

IV - 2 . 2 Système cuivre - ruthénium 90

V - CONCLUSION 93

CONCLUSIONS GENERALES 95

*ANNEXE I* CALCUL DE $\Delta Q$ SUIVANT LA METHODE DE LE CLAIRE 97

*ANNEXE II* DIFFUSION LE LONG DES DISLOCATIONS 101

*ANNEXE III* CALCUL DE L'ENERGIE DE LIAISON SOLUTE–DISLOCATION AU MOYEN DE LA THEORIE ELASTIQUE 103

BIBLIOGRAPHIE 107

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

MARSEILLE LE 10 NOVEMBRE 1972

*Le Président de l'Université ,*

*F. BOREL*